



Modélisation de couches de grains luminophores : évolution de la morphologie durant le recuit de synthèse et efficacité optique

Nayely Pannier

► To cite this version:

Nayely Pannier. Modélisation de couches de grains luminophores : évolution de la morphologie durant le recuit de synthèse et efficacité optique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Ecole Polytechnique X, 2011. Français. NNT : . pastel-00682611

HAL Id: pastel-00682611

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00682611>

Submitted on 26 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Physique

Par

Nayely Pannier

MODÉLISATION DE COUCHES DE GRAINS LUMINOPHORES :
ÉVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DURANT LE RECUIT DE
SYNTHÈSE ET EFFICACITÉ DE CONVERSION OPTIQUE

Thèse soutenue le 12 décembre 2011 devant le jury composé de :

M. Philippe Goldner	Rapporteur - Président
M. Benoît Appolaire	Rapporteur
M. Thierry Le Mercier	Examineur
M. Mathis Plapp	Directeur de thèse
M. Marcel Filoche	Directeur de thèse

Remerciements

Je remercie tout d'abord les membres de mon jury de thèse, en particulier les deux rapporteurs. Ce travail a la particularité d'être en deux parties, à la physique assez distincte, je remercie Philippe Goldner et Benoît Appolaire de s'être plongé dans ce manuscrit et de s'être intéressé à ce travail.

Je remercie mes encadrants : Mathis Plapp et Marcel Filoche. Tout d'abord je les remercie de m'avoir permis de travailler sur ce sujet si intéressant. Merci de m'avoir guidé tout au long de ces trois ans. Travailler à leur côté a été très enrichissant, leur culture scientifique, leur pédagogie et leur exigence m'ont permis d'évoluer dans des conditions très stimulantes. Je remercie également Bernard Sapoval qui a toujours été enthousiaste et d'excellent conseil tout au long de ces trois ans.

Cette thèse a fait partie d'un projet ANR dont je remercie tous les membres, et en particulier Valérie Buissette et Thierry Le Mercier, qui sont à l'origine ce projet. Leur enthousiasme et leur connaissance du sujet ont été un véritable soutien.

Je remercie également les personnes avec qui j'ai travaillé de près ou de loin Hervé Henry, Claude Weisbuch, Henri Benisty, Thierry Gacoin, et plus généralement merci à tous les membres du groupe Irrégularité. Une mention spéciale pour Matteo Nicoli sans qui je serais toujours bloquée à 120° .

Je tiens à remercier le directeur du laboratoire et l'ensemble des personnes que j'y ai croisé pendant cette thèse. Ce laboratoire est un excellent endroit où vivre ses trois ans de thèse, tant du point de vue scientifique qu'humain. Merci à ceux qui ont facilité mon quotidien : les informaticiens et les secrétaires. Et surtout un grand merci à tous les thésards et les post-doc pour la super ambiance qu'ils font régner à PMC.

D'un point de vu plus personnel, je remercie Anne et Yves, avec qui j'ai partagé le bureau. Merci de votre soutien au quotidien, de vos bons mots. Merci Yves pour tous ces pains au chocolat auxquels j'ai eu droit pendant la rédaction, merci Anne pour la correction attentive de ce manuscrit, et merci à vous deux pour tout le reste.

Merci à l'équipe des coureurs, Patrice, Khalid, André, Jean-Pierre, Lucie et Nicolas, ils m'ont pris sous leurs ailes et m'ont permis de compenser les pains au chocolat susnommés ! Plus que les bénéfices du sport, je retiendrais surtout que je me suis bien amusée en votre compagnie.

Je voudrais remercier « les filles » : Aurélie, Amélie, Joëlle, Magali et Morgane, celles avec qui j'ai partagé les hauts et les bas de la thèse, les confs, les soirées, les vacances, les

week-ends au labo, les litres de thé et de café, le sport etc. Vous savez à quel point votre amitié, indissociable de ces trois ans, a compté.

Merci aux thésards avec qui j'ai partagé un nombre de JAD bien trop élevé, un certain nombre de soirées, mais aussi des réunions tout à fait sérieuses : Clément, Julien, Louis, Magali, Marc, Blaise.

Je remercie ceux qui ont supporté ces longues conversations sur ma thèse, mon labo, les lampes, ceux qui sont là depuis longtemps, ceux qui sont venus, ceux qui n'ont pas pu venir : mes amis. Qu'ils soient « les potes de la fac », « mes copines », « ceux du lycée », ceux qui ne rentrent pas dans une case, ceux qui sont dans plusieurs cases à la fois, merci.

Enfin, je remercie mon frère et mes parents. Inutile de vous dire combien votre présence m'est indispensable. Je vous remercie de m'avoir soutenue, chacun dans votre style, d'avoir été là, tout le temps.

Table des matières

Introduction	1
1 Présentation des grains de luminophores	7
1.1 Présentation des lampes fluorescentes compactes	7
1.2 Description des luminophores utilisés dans les lampes fluocompactes . . .	8
1.3 Luminescence de matériaux à base de terres rares	9
1.4 Présentation des étapes de fabrication	10
1.5 Recuit de synthèse	11
1.5.1 Morphologie des grains avant recuit	12
1.5.2 Morphologie des grains après recuit simple	13
1.5.3 Morphologie des grains après recuit assisté de liquide	14
1.6 Mécanismes de diffusion	15
1.6.1 Diffusion à travers les pores	16
1.6.2 Diffusion de volume	16
1.6.3 Diffusion de surface	16
1.6.4 Diffusion à travers le liquide	17
1.7 Etapes du recuit assisté par du liquide	17
1.7.1 Chauffe et fonte	18
1.7.2 Dissolution et re-précipitation	19
1.7.3 Dilatation des microstructures	21
2 Développement du modèle de champ de phase	29
2.1 Méthode du champ de phase	30
2.1.1 Méthodes à capture d'interface et méthodes à suivi d'interfaces . .	30

2.1.2	Principes de base de la méthode du champ de phase	31
2.1.3	Cinétique du champ de phase	34
2.1.4	Multi-champ de phase	35
2.2	Modélisation des processus de recuit	35
2.3	Modèle d'évolution de polycristaux	38
2.4	Développement d'un modèle de multi-champ de phase pour modéliser le recuit avec liquide	41
2.4.1	Equilibre entre les phases et transport de matière	43
2.4.2	Incorporation des mécanismes de transport de masse	48
2.5	Présentation du modèle complet	49
2.6	Méthodes des frontières diffuses	51
2.7	Résolution numérique	52
2.7.1	Conditions aux bords périodiques	52
3	Application du modèle pour le recuit avec liquide	59
3.1	Effet Gibbs-Thomson	60
3.2	Points triples symétriques	64
3.3	Développement d'une méthode pour mesurer les angles	65
3.4	Relation entre tension de surface et angle point triple	69
3.5	Importance de l'approche variationnelle	70
3.6	Validation de l'utilisation du terme ternaire	71
3.7	Méthode des frontières diffuses	73
3.8	Discussion sur le transport	76
3.9	Résultats préliminaires sur des géométries plus grandes	81
4	Mise en place d'un système modèle optique	87
4.1	Quelques méthodes décrivant la diffusion de la lumière sur une particule .	88
4.1.1	L'approximation optique physique	89
4.1.2	La méthode eikonale	90
4.1.3	La méthode du tracé de rayons	90
4.1.4	Les méthodes numériques	90
4.1.5	Choix de la méthode de simulation	91

4.2	Description de la boîte de simulation	92
4.3	Description de la source de rayons UV utilisée	92
4.4	Description du matériau utilisé	93
4.4.1	Données numériques	94
4.5	Description du type de propagation utilisée	95
5	Efficacité de conversion optique	103
5.1	Étude des paramètres géométriques de la couche de grains	104
5.1.1	Influence de la compacité	106
5.1.2	Influence de l'épaisseur de la couche	110
5.2	Etude des paramètres géométriques des grains	112
5.2.1	Influence de la taille des grains	112
5.2.2	Influence de la forme des grains	114
5.3	Étude de l'effet du désordre	118
5.3.1	Désordre des positions des grains	118
5.3.2	Distribution en taille des particules	120
5.3.3	Distribution en angle pour les ellipsoïdes	121
5.4	Etude des propriétés du matériau des grains	123
5.4.1	Taux d'absorption interne	123
5.4.2	Taux de conversion interne	124
5.4.3	Libre parcours moyen	125
5.4.4	Indice de réfraction de la matrice	127
5.5	Étude de l'efficacité de la lampe à partir des études sur la couche	129
	Conclusion	139
	Annexe A	145
	Annexe B	153

Introduction générale

En 2008, l'Union Européenne a approuvé le retrait progressif du marché des lampes à incandescence pour l'éclairage, cet abandon devant être total à la fin 2012. L'utilisation des lampes fluorescentes, et en particulier des lampes fluorescentes compactes est une des solutions possibles de remplacement. En effet, pour la même quantité de lumière visible, les lampes fluorescentes compactes utilisent beaucoup moins d'énergie et ont une durée de vie plus longue que les ampoules à incandescence, puisque ces dernières perdent beaucoup d'énergie sous forme de chaleur. Sur le plan économique, la faible consommation d'énergie des lampes fluorescentes compactes compense leur prix d'achat souvent élevé.

Les lampes à basse consommation sont constituées d'un culot et d'un tube en verre rempli de vapeur de mercure à basse pression qui émet un rayonnement ultra-violet. Sur la paroi interne du tube est déposée une couche de grains de luminophores. Ils absorbent les rayons UV et émettent de la lumière visible.

Bien que cette technologie soit apparue sur le marché au début des années 80, l'amélioration de son efficacité reste un but très actuel. En particulier, l'optimisation de la morphologie des grains et de la géométrie de la couche intervient dans plusieurs aspects de l'amélioration des lampes, comme une meilleure efficacité énergétique, une baisse du coût, une réduction de la consommation de mercure, un ralentissement des processus de dégradation des luminophores, et une amélioration du rendu des couleurs. Plus concrètement, l'amélioration de la couche de luminophores est une vaste tâche qui implique d'améliorer par exemple le rendement de luminescence des luminophores, la morphologie des grains, l'agencement des grains dans la couche etc., chacune de ces propriétés étant elle-même le résultat de nombreuses étapes de fabrication.

Ce travail de thèse s'est effectué dans le cadre du projet ANR OPTILUM (OPTimisation de LUMinophores), qui associe notre équipe (du laboratoire PMC de l'École Polytechnique) à quatre autres partenaires académiques et un partenaire industriel (société Rhodia). Le but général de ce projet est d'obtenir de nouvelles connaissances sur le fonctionnement et la fabrication des couches luminescentes utilisées dans les lampes fluocompactes, en vue d'une optimisation de l'efficacité de ces lampes.

Vu la complexité d'une lampe entière, il est hors de question de tenter une modélisation détaillée de tout l'objet. En outre, en tant que physiciens, nous sommes principalement intéressés à la relation entre l'efficacité de la lampe et certains processus physiques. Nous avons donc cherché à identifier des sous-problèmes qui interviennent dans la question de l'optimisation des lampes mais qui posent aussi des questions physiques fondamentales. Au final, nous avons décidé d'attaquer deux problèmes distincts : l'évolution des grains de luminophores lors du recuit de synthèse et la relation entre la géométrie de la couche et sa performance de conversion optique.

Concernant le premier point, les grains de luminophores sont synthétisés par voie chimique puis subissent un traitement thermique qui a pour but d'homogénéiser leur état de surface et d'améliorer leur cristallinité. Ceci permet entre autres de ralentir les processus de dégradation [1] et d'améliorer l'efficacité de conversion [2]. Jusqu'à présent, la température et la durée du recuit sont choisis de façon purement empirique (par essais et erreurs). À notre connaissance, aucune modélisation de ce processus n'est disponible. Nous avons donc cherché à développer un modèle de champ de phase qui peut décrire une certaine étape du recuit de synthèse assisté par un fondant liquide, à savoir l'étape de « dissolution-reprécipitation ». Ceci permettra d'obtenir une meilleure compréhension fondamentale du changement morphologique.

En ce qui concerne l'efficacité de conversion, il est clair que le passage de la lumière à travers la couche de luminophores ainsi que le processus de conversion doit être fortement influencé par la géométrie et la répartition des grains dans la couche. En effet, ce problème a déjà fait l'objet de plusieurs études pour les diodes électroluminescentes (LED) [3], [4], et les lampes [5]. Ces études sont basées sur un modèle combinant tracé de rayons et modélisation Monte-Carlo, ce qui est justifié par la taille des luminophores. Nous avons donc décidé d'effectuer des simulations à l'aide de la méthode du tracé de rayons, un

utilisant le logiciel commercial LightTools. Nous avons étudié, de façon systématique, l'influence de divers paramètres géométriques (taille et forme des grains, compacité de la couche ...) sur son rendement. Il apparaît que le rendement est principalement gouverné par la surface effective (rapport entre la surface des grains et l'aire de la couche), et qu'il existe un optimum de cette quantité pour laquelle l'extraction de lumière est maximale.

Cette thèse est articulée autour de ces deux axes. Le premier chapitre est consacré à la présentation des grains de luminophores. Le deuxième chapitre présentera le développement du modèle de champ de phase. Dans le troisième chapitre, nous validerons le modèle sur des géométries simples. Le quatrième chapitre sera consacré à la mise en place du modèle optique. Enfin, dans le cinquième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus avec ce modèle, avant de conclure.

Bibliographie

- [1] G. Bizarri. *Étude des mécanismes de dégradation du luminophores $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$. Influence des traitements thermiques et de l'excitation par des photons de haute énergie (Ultra Violet du Vide)*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2003.
- [2] A. Revaux. *Gestion de la lumière dans des couches luminescentes nanostructurée : application aux diodes blanches*. PhD thesis, École Polytechnique, 2011.
- [3] C.C. Chang, R.L. Chern, C.C. Chang, C.C. Chu, J.Y. Chi, J.C. Su, I.M. Chan, and J.F.T. Wang. Monte-carlo simulation of optical properties of phosphor-screened ultraviolet light in a white light-emitting device. *Japanese Journal Applied Physics*, 2005.
- [4] C. Sommer, F. Reil, J.R. Krenn, P. Hartmann, P. Pachler, S. Tasch, and F.P. Wenzl. The impact of inhomogeneities in the phospho distribution on the device performance of phosphors-converted high-power white led source. *Journal of Lightwave Technology*, 2010.
- [5] A. Konrad, J. Almanstötter, J. Reichardt, A. Gahn, R. Tidecks, and K. Samwer. Modeling the optical properties of fluorescent powders : $Y_{1.91}Eu_{0.09}O_3$. *Journal of Applied Physics*, 1999.

Chapitre 1

Présentation des grains de luminophores

1.1 Présentation des lampes fluorescentes compactes

Les lampes fluorescentes compactes (LFC) sont constituées de deux parties principales : un culot et un tube en verre. Le tube est rempli d'un gaz fait d'un mélange de vapeur de mercure à basse pression et d'argon.

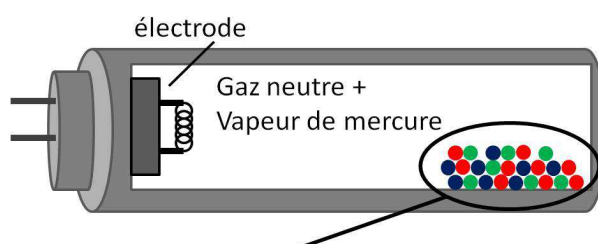


FIG. 1.1 – *Représentation schématique d'une lampe fluorescente compacte*

Le culot de la lampe contient quant à lui un ballast électronique qui permet de fournir la haute tension nécessaire à l'allumage du tube, puis une fois allumé, de limiter le courant le traversant, évitant ainsi une dégradation rapide de la lampe. La cathode est portée à une température suffisante pour provoquer l'émission d'électrons. Ces électrons ionisent l'argon qui excite ainsi le mercure. En se désexcitant, le mercure produit un rayonnement ultra-violet avec deux raies principales, l'une à 185 nm et l'autre à 254 nm . Ces rayons ultra-violets sont convertis ensuite en lumière visible grâce à la couche de grains déposée

sur la paroi interne du tube. Cette couche est constituée d'un mélange de grains de taille micronique de trois types de luminophores qui émettent dans le bleu, le vert et le rouge. Un mélange contrôlé de ces trois couleurs permet alors de produire de la lumière blanche.

1.2 Description des luminophores utilisés dans les lampes fluocompactes

La couleur bleue est obtenue par fluorescence du $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$. Il s'agit d'une matrice de $BaMgAl_{10}O_{17}$ avec pour émetteur l'euprécium Eu^{2+} qui occupe un site Ba^{2+} . Ce luminophore est communément appelé BAM.

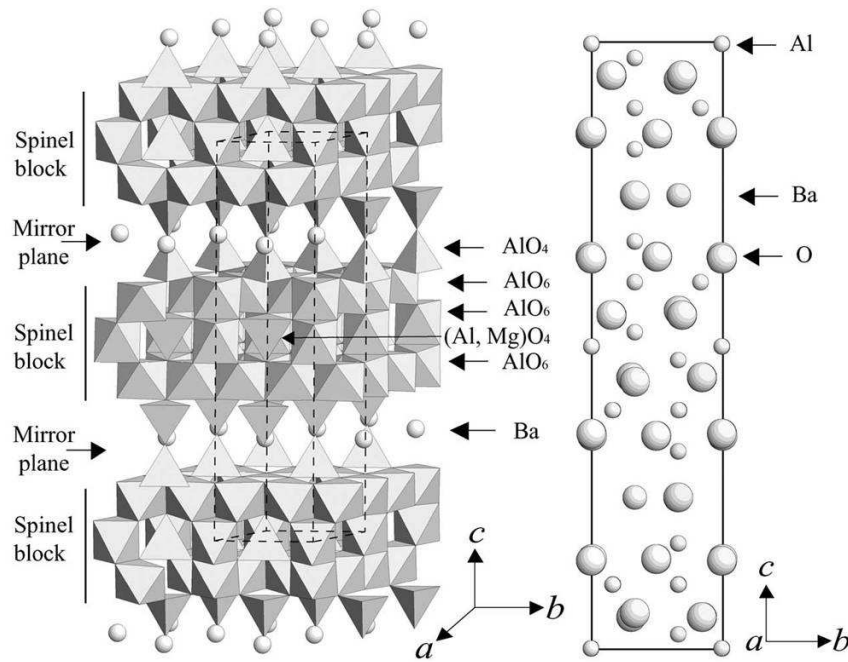


FIG. 1.2 – Structure cristallographique du $BaMgAl_{10}O_{17}$. Les sphères petites, moyennes et grandes représentent les atomes de Ba, O, Al respectivement. [1]

Il possède une structure cristalline hexagonale similaire à celle de l'alumine- β qui est constitué de deux blocs spinel séparés par un plan de conduction ionique. Ce luminophore a un pic d'émission à environ 450 nm .

La couleur rouge est obtenue par la fluorescence du $Y_2O_3 : Eu^{3+}$, appelé YOX. Il s'agit d'une matrice de Y_2O_3 avec pour émetteur l'euporium Eu^{3+} . Le Y_2O_3 a une structure cubique et les ions Eu^{3+} occupent les deux sites Y^{3+} de symétrie C_2 et S_6 . Le spectre d'émission présente une bande d'émission très fine à 610 nm .

La couleur verte provient de la fluorescence du LAP ($LaPO_4 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$). Il s'agit d'une matrice de $LaPO_4$ de structure monazite avec un sensibilisateur Ce^{3+} et un émetteur Tb^{3+} . Le luminophore $LaPO_4 : Tb^{3+}$ ne donne pas une émission suffisante sous une excitation de 254 nm à cause du faible coefficient d'absorption à cette longueur d'onde. En revanche, la co-activation avec le Ce^{3+} permet une nette amélioration de l'intensité émise car le Ce^{3+} est un excellent sensibilisateur pour le Tb^{3+} . Le spectre d'émission présente un pic à 540 nm .

1.3 Luminescence de matériaux à base de terres rares

Les luminophores sont en général constitués d'une matrice hôte (M) dans laquelle sont uniformément répartis des émetteurs (ou activateurs) (A) et parfois des sensibilisateurs (S) comme on peut le voir dans le schéma 1.3 :

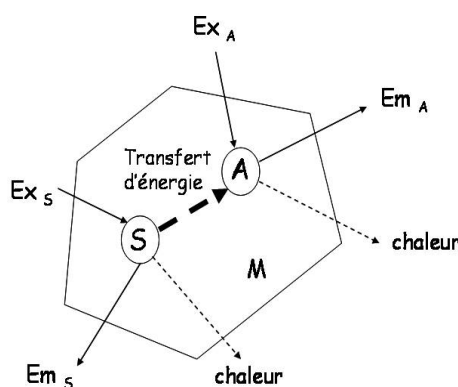


FIG. 1.3 – Représentation schématisée des mécanismes de luminescence [2]

L'activateur (A) absorbe l'énergie d'excitation et la restitue sous forme de photons

émis ou sous forme de chaleur. Le sensibilisateur (S) absorbe l'énergie, la restitue sous forme de photons émis ou sous forme de chaleur, ou la transmet à l'activateur (A) qui sera ainsi excité indirectement.

Dans le cas des luminophores utilisés dans les LFC, les émetteurs et les sensibilisateurs sont des ions terres rares et les matrices sont des oxydes. Nous avons présenté le fonctionnement général d'une lampe et en particulier des luminophores à base de terres rares. Intéressons-nous à leur fabrication.

1.4 Présentation des étapes de fabrication

Il existe plusieurs voies pour synthétiser les grains luminophores (ex. : pyrolyse laser, agrégats déposés [3]). Dans le cas qui nous intéresse ici, les grains de luminophores sont fabriqués par précipitation chimique. La partie technique de la synthèse chimique ne sera pas abordée dans ce manuscrit car nous nous concentrerons sur l'étude du recuit de synthèse.

Une autre étape est le dépôt des grains le long du tube. Pour cela, les grains sont plongés dans une suspension (en anglais *slurry*) de liquide et de polymères. Ce mélange de polymères et de grains est introduit dans le tube en verre à une vitesse contrôlée. De l'air à haute pression est ensuite injecté afin d'assécher le dépôt. Pour finir, le tube suit une étape dite de « baking ». Ce traitement thermique final a pour but d'éliminer toutes traces de matière organique et de ne laisser que les luminophores à la surface du tube. Pour avoir un éclairage uniforme sur toute la lampe, il est nécessaire que la couche de grains soit homogène le long du tube. Une bonne homogénéité de la couche s'obtient grâce à la maîtrise du dépôt de la couche d'une part, et à l'homogénéité des grains d'autre part. Pour cela, il faut contrôler la viscosité de la suspension de polymères et de grains et veiller à son homogénéité. Comme nous le verrons dans la section suivante, les grains fabriqués par synthèse chimique ne sont pas de taille et d'état de surface uniforme. C'est pourquoi ils subissent un recuit entre la synthèse chimique et le mélange dans le *slurry*. Ce traitement a pour but d'obtenir des grains de taille homogène et de surface lissée. Les étapes de fabrication des couches de luminophores sont les suivantes :

- synthèse par voie chimique
- recuit de synthèse
- formation du mélange grains/polymères (*slurry*)
- dépôt du *slurry*
- recuit final (*baking*)

Au cours de cette thèse, nous nous concentrerons sur l'étape de recuit de synthèse.

1.5 Recuit de synthèse

Il s'agit d'un procédé de fabrication utilisé dans le traitement de grains micrométriques et nanométriques [4] qui consiste à chauffer des poudres. Lorsque la température augmente, la mobilité atomique augmente, permettant ainsi un réarrangement des surfaces libres et une élimination des défauts.

Le but du recuit est multiple : améliorer la cristallinité, densifier les agglomérats tout en gardant leur taille et lisser la surface des grains. Améliorer la cristallinité permet d'augmenter le rendement lumineux des phosphores. En effet, les défauts cristallins agissent comme des pièges pour la luminescence. Pour avoir un meilleur contrôle de la viscosité de la solution du mélange de polymères et de luminophores, il faut des grains lisses et de taille homogène.

Il existe trois principaux types de recuits : le recuit simple, le recuit assisté par du liquide et le recuit assisté par pression. Ce dernier est surtout utilisé dans la fabrication de céramiques compactes. Le recuit simple consiste à chauffer une poudre de grains à une température inférieure à la température de fusion des grains. Il s'agit du type de recuit le plus répandu [5]. Au cours du recuit assisté par liquide, un mélange de deux poudres est chauffé. Ce mélange est constitué des grains à traiter (ici les luminophores) et d'une poudre de fondant. La température de recuit est inférieure à la température de fusion des luminophores et supérieure à celle de la poudre de fondant. Ainsi, le fondant est sous forme liquide alors que les grains restent sous forme solide. Les paramètres critiques qui gouvernent ce processus sont la durée, la température, les propriétés physico-chimiques de la poudre de luminophores et les propriétés physico-chimiques du fondant dans le cas du recuit assisté par du liquide.

Dans les sections suivantes, nous décrirons la morphologie des grains avant recuit, puis après un recuit classique et après un recuit assisté par du liquide.

1.5.1 Morphologie des grains avant recuit

Les trois luminophores (*BAM*, *LAP*, *YOX*) suivent les mêmes étapes de fabrication mais il convient de préciser qu'ils sont préparés séparément et que les paramètres du recuit (température, durée ...) sont spécifiques à chaque matériau. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons au $LaPO_4$ (*LAP*).

Le *LAP* précipite sous forme de cristallites (taille $\sim 50\text{ nm}$) qui s'assemblent sous forme de grappes sphériques ($\sim 500\text{ nm}$), qui elles-mêmes se rassemblent pour former des agglomérats sphériques ($\sim 1 - 10\text{ }\mu\text{m}$).

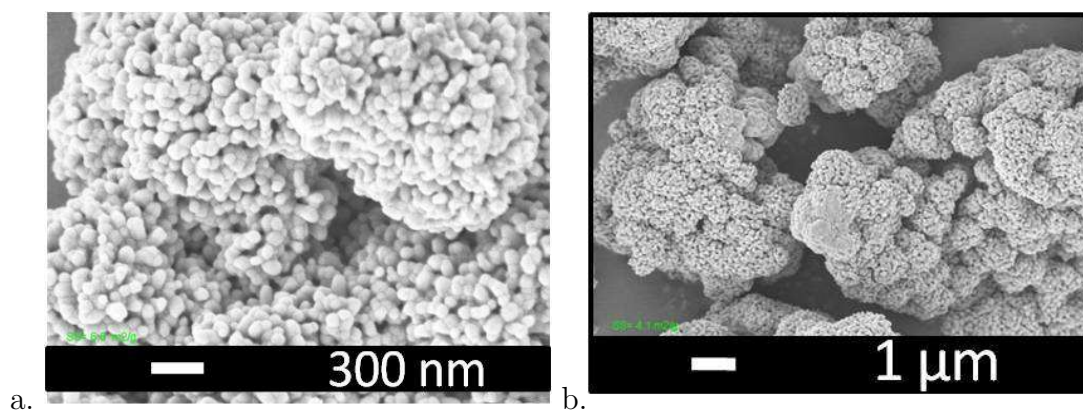


FIG. 1.4 – Images de microscopie MEB de grains de *LAP* avec deux grossissements différents. (Images société Rhodia).

La figure 1.4 représente des grains de *LAP* à deux grossissements différents. Les trois échelles de solides décrites plus haut (grains élémentaires, grappes, agglomérats finaux) apparaissent nettement. On distingue également plusieurs échelles de porosité. La porosité la plus petite se trouve entre les grains élémentaires. Le deuxième type de porosité correspond aux interstices entre les grappes. Le dernier type de porosité est l'espace entre les agglomérats finaux.

1.5.2 Morphologie des grains après recuit simple

Une poudre de *LAP* est calcinée à une température de 870°C , avec une montée en température de 5°C par minute, pendant 6 heures. La figure 1.5 reprend deux images de microscopie à balayage des grains de *LAP*, la première est une image des grains avant recuit (a.) et la seconde après recuit (b.).

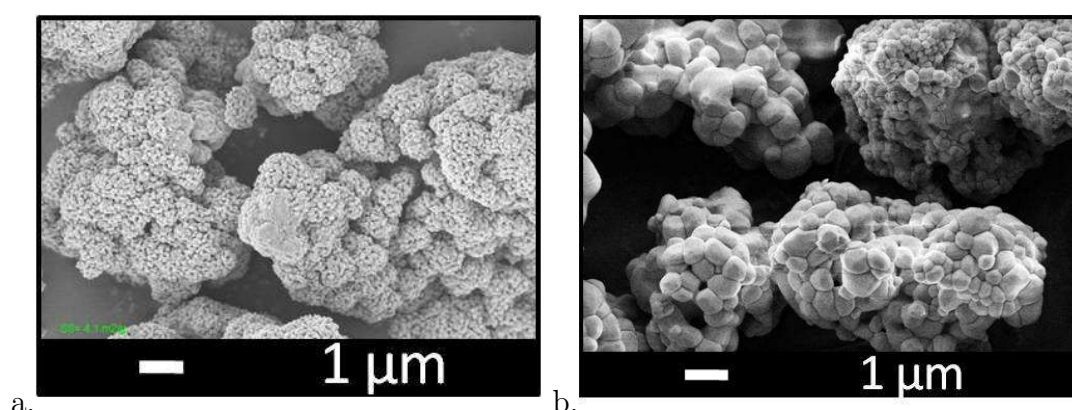


FIG. 1.5 – Image MEB de grains de *LAP* avant recuit (a.) et après recuit simple (b.). (Images société Rhodia).

Sur l'image MEB avant recuit, on retrouve des particules élémentaires ($\sim 50\text{ nm}$) assemblées en grappe ($\sim 500\text{ nm}$) pour former des agglomérats ($1 - 10\text{ }\mu\text{m}$). Après recuit, on observe des particules d'environ 500 nm assemblés en agglomérats de plusieurs microns. Les particules élémentaires sont agrégées les unes aux autres, elles ont fusionné, éliminant ainsi la porosité la plus petite. Les deux autres échelles de porosités (entre les grappes et entre les agglomérats) sont toujours présentes. De plus, il apparaît que les grains traités par recuit simple ne sont pas lisses, ils sont toujours formés d'agglomérats de cristallites. Dans les sections précédentes, nous avons décrit les buts du traitement thermique. Le lissage des grains et l'amélioration de la cristallinité en font partie. Le recuit simple n'est donc pas satisfaisant.

Il est probable que les grains de *LAP* seraient lissés par un recuit plus long. Cependant, augmenter le temps de recuit augmente le coût de production mais peut également entraîner des problèmes de coalescence de particules, ce qui augmente les tailles moyennes des phosphores et entraîne une inhomogénéité de taille. Or, il est indispensable que les agglomérats gardent une taille uniforme, en particulier pour le dépôt du *slurry*.

1.5.3 Morphologie des grains après recuit assisté de liquide

Avant de décrire la morphologie des grains après recuit avec fondant, nous décrirons en quelques mots la morphologie du fondant avant recuit. A température ambiante, le fondant est sous forme de grains solides. Ce n'est que pendant le recuit qu'il fond. Des images de microscopie du fondant utilisé dans le cas du recuit du *LAP* ont été fournies par nos collaborateurs industriels de la société Rhodia. Nous précisons d'ailleurs que toutes les images de microscopie de ce chapitre ont également été fournies par la société Rhodia.

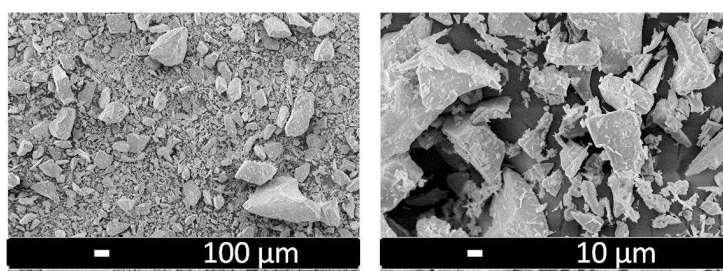


FIG. 1.6 – Images MEB de grains de fondant à deux grossissement différents. (Images société Rhodia).

La figure 1.6 représente deux images de microscopie à balayage d'une poudre du fondant utilisé pour le recuit du *LAP*. Les grains de fondant sont de formes très inhomogènes. La taille des cristaux de fondant varie de quelques microns à plusieurs centaines de microns. La température de fusion de ce fondant est de 550°C .

La poudre de fondant et la poudre de grains sont mélangées avant d'être déposée dans le four. Compte-tenu de la diversité des formes et des tailles de cristaux de *LAP*, il est probable que ce mélange ne soit pas tout à fait homogène. Toutefois, pour palier ce problème, le mélange est passé dans un turbula pendant 45 minutes.

Le mélange de grains de *LAP* et de grains de fondant est ensuite placé dans un moule puis chauffé. La montée en température est de 5°C par minute, jusqu'à une température de 870°C . Le décompte du temps de recuit démarre lorsque la température de recuit est atteinte. A partir de ce moment, le recuit des grains de *LAP* avec ce fondant dure six heures.

Dans la figure 1.7 sont reportées deux images de microscopie à balayage. La première

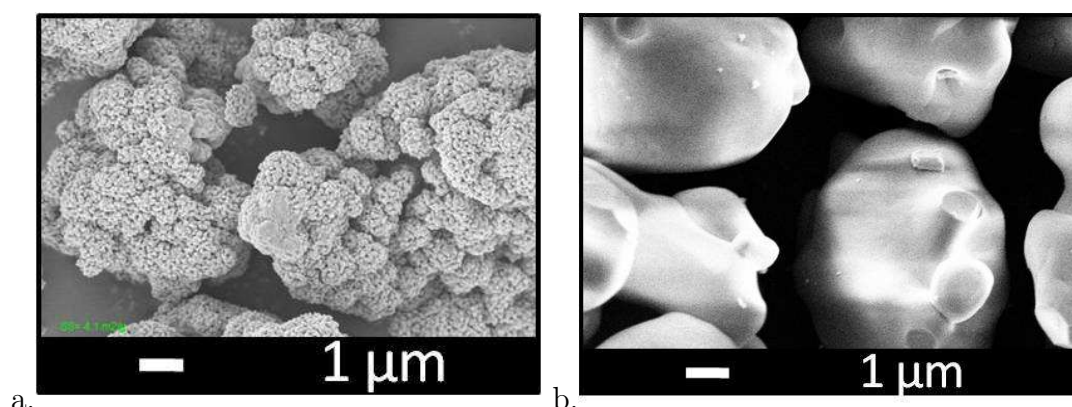


FIG. 1.7 – Image MEB de grains de *LAP* avant recuit (a.) et après recuit avec fondant (b.). (Images société Rhodia).

(1.7.a.) est une image des grains de *LAP* avant recuit et la seconde (1.7.b.) est une image après recuit assisté par liquide. La différence entre les deux états de surface est flagrante. Les agglomérats semblent être parfaitement densifiés, de manière à former de grains de *LAP* sans porosité interne. De plus, les surfaces apparaissent presque parfaitement lisses. Apparemment, les grains recuits gardent la même taille que les agglomérats avant recuit. Comme nous l'avons rappelé précédemment, il existe certains critères pour valider le traitement thermique : lissage des surfaces, densification des agglomérats en grains de quelques microns, absence de coalescence entre les grains. La comparaison entre l'efficacité du recuit sans fondant et avec fondant est sans appel. Nous avons présenté des images de recuit pour le luminophore émettant dans le vert, mais cette constatation vaut également pour le *BAM* qui émet dans le bleu, et pour le *YOX* qui émet dans le vert. A la vue des images de microscopie après recuit sans fondant (figure 1.5) et après recuit avec fondant (figure 1.7), le choix du traitement thermique à appliquer aux luminophores sera le recuit avec fondant.

1.6 Mécanismes de diffusion

Au cours des sections précédentes, nous avons présenté les morphologies des grains avant et après recuit, mais notre étude vise à comprendre les étapes et les mécanismes qui entrent en jeu pendant le recuit. Les mécanismes de diffusion de la matière sont connus et nous les présentons dans cette section. Le recuit simple fait intervenir du solide (les

luminophores) et de la vapeur contenue dans les pores. Dans le recuit avec fondant, on trouve également du liquide (le fondant) lorsque le système a dépassé la température de fusion du fondant. Dans un tel système, comportant du liquide, du solide et des pores, différents mécanismes de transport interviennent.

1.6.1 Diffusion à travers les pores

Pour la plupart des matériaux, la diffusion à travers les pores est thermiquement activée. Elle suit une loi d'Arrhenius et son énergie d'activation est élevée [5]. Cela s'explique par la forte énergie de cohésion du solide à basse et moyenne température. Cette énergie diminue fortement la probabilité qu'un atome se détache d'un solide pour aller vers de la vapeur. Aux températures de recuit que nous considérons ($T < 1000^\circ C$), ce mécanisme est souvent négligé.

1.6.2 Diffusion de volume

Le mécanisme de diffusion de volume peut être vu comme la diffusion des lacunes à travers le volume. Ce type de diffusion dépend de trois paramètres : la température, la composition des grains et leur courbure. Ici, la température de recuit n'est pas assez élevée pour faire de la diffusion en volume le phénomène dominant.

1.6.3 Diffusion de surface

La diffusion de surface s'effectue en trois étapes :

- l'atome se détache de son site.
- l'atome bouge avec un mouvement aléatoire le long de la surface (étape rapide).
- l'atome s'attache à un site.

La diffusion de surface est thermiquement activée. Mais en général, son énergie d'activation est plus basse que celle des autres modes de transport. Cela explique pourquoi la diffusion de surface est le phénomène dominant à basse température. Ce type de diffusion est d'ailleurs actif dès la montée en température des poudres. La diffusion de surface se produit en début de processus de façon assez rapide mais ralentit lorsque les défauts de surface ou les irrégularités de surface sont consommés.

1.6.4 Diffusion à travers le liquide

Formellement, la diffusion à travers le liquide suit les mêmes étapes que la diffusion à travers les pores. La différence entre la diffusion à travers les pores et à travers le liquide est que la probabilité qu'un atome se détache pour aller dans le liquide est plus grande que la probabilité qu'un atome se détache pour aller dans la vapeur. La diffusion le long de la surface et à travers le liquide se distingue par les taux de diffusion du solide dans chacune de ses phases. En effet, le courant de diffusion du solide dans le liquide est supérieur à celui du solide dans la vapeur, ce qui explique la forte influence du liquide.

1.7 Etapes du recuit assisté par du liquide

Au cours de cette section, nous allons décrire les différentes étapes qui constituent le recuit avec fondant :

- Chauffe et fonte
- Dissolution et re-précipitation
- Dilatation des microstructures

A chacune de ces étapes correspond également plusieurs mécanismes. Sur la figure 1.8 est tracée l'évolution de la densification en fonction de la durée du recuit assisté par du liquide. La densification étant l'augmentation relative de la densité due au recuit, divisée la porosité initiale.

On observe sur la figure 1.8 que la densification du matériau s'obtient par une succession d'étapes qui se chevauchent. Ces trois étapes n'ont pas la même durée, ni la même efficacité. Durant la première étape, la densification du matériau est très rapide. Cette étape, qui a lieu pendant les premières minutes du recuit, est la plus courte. Ensuite, un ralentissement s'opère. La dernière étape, quant à elle, influe lentement sur la densification du matériau. La suite de la section s'articule autour des trois étapes énoncées précédemment.

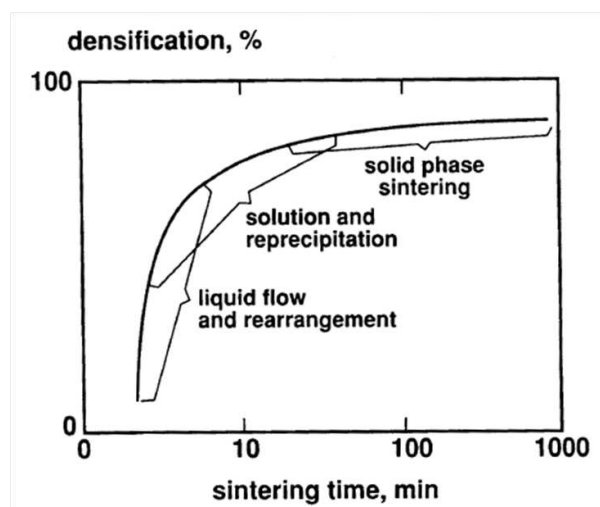


FIG. 1.8 – Courbe schématique de la densification (%) en fonction du temps (min). (p.231 de [5])

1.7.1 Chauffe et fonte

La phase initiale du recuit se concentre sur des événements transitoires qui surviennent au cours du chauffage, c'est-à-dire à partir de la température ambiante jusqu'à la température finale de recuit. Dans la figure 1.9, nous avons reporté une image de microscopie du mélange des grains de *LAP* et du fondant à température ambiante (gauche) et à 700°C (droite).

À température ambiante, on retrouve la morphologie des particules décrite dans la section 1.5.1, c'est-à-dire des grains très poreux qui sont des assemblages d'amas de particules élémentaires. La montée en température s'effectuant à la vitesse de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, le système atteint la température de 700°C en 2h20. La température de fusion du fondant étant de 550°C , il se trouve déjà sous forme liquide à 700°C .

La conduction thermique va déterminer la rapidité de fusion du fondant. Lorsque le fondant fond, il s'étend par capillarité. Le liquide pénètre dans les pores en quelques secondes après la formation du liquide. Il peut ensuite entrer dans les agglomérats à travers les joints de grains. Le fondant provoque ainsi un réarrangement des agglomérats ce qui a pour effet d'accélérer la densification. La figure 1.10 est une représentation schématique du réarrangement.

Le liquide fond puis s'étend sur les parois des grains. Dans un premier temps, les forces

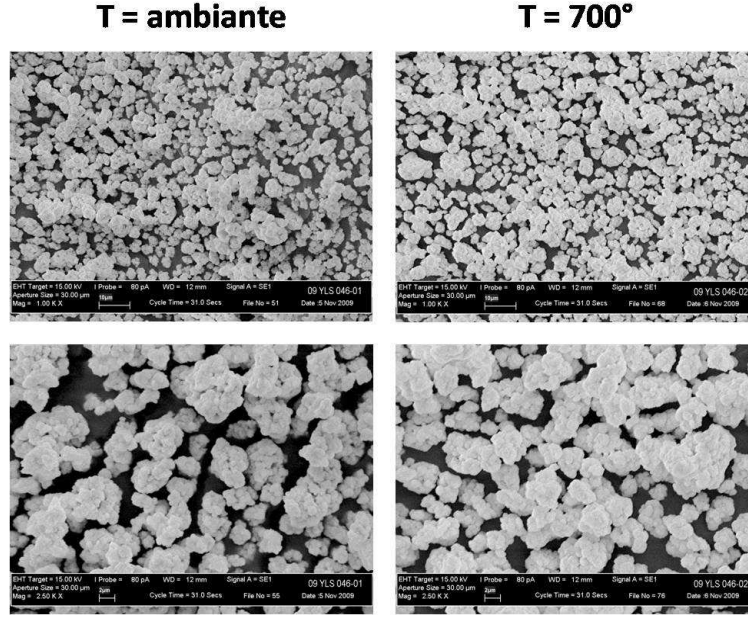


FIG. 1.9 – Images MEB du mélange de poudres de fondant et de LAP, à température ambiante (gauche) et à 700°C (droite). (Images société Rhodia).

capillaires qui s'exercent dans le liquide tendent alors à rapprocher les agglomérats entre eux. Dans un deuxième temps, le liquide pénètre par les joints de grains et sépare les agglomérats. A la fin, un nouvel agglomérat est formé à partir des grains élémentaires.

Bien que la température finale de recuit ne soit pas atteinte, la différence de morphologie des particules sur les deux images de la figure 1.9 permet de dire que la diffusion de matière est déjà très active.

1.7.2 Dissolution et re-précipitation

La température optimale du recuit des grains de LAP avec du fondant est de 870°C . Cette température ainsi que la durée du recuit sont des données expérimentales empiriques. Après une montée en température de 5°C par minute pour atteindre la température optimale de recuit, le chronomètre est déclenché lorsque le four atteint 870°C . Sur la figure 1.9 sont reportées trois images de microscopie des grains de LAP recuits à 870°C pour deux grossissements, respectivement à $t = 0$, après 15 minutes, après 30 minutes et après 1 heure. Durant la première heure, l'évolution de la morphologie est très rapide. Les surfaces sont de plus en plus lissées et les pores entre les amas disparaissent. Au début de

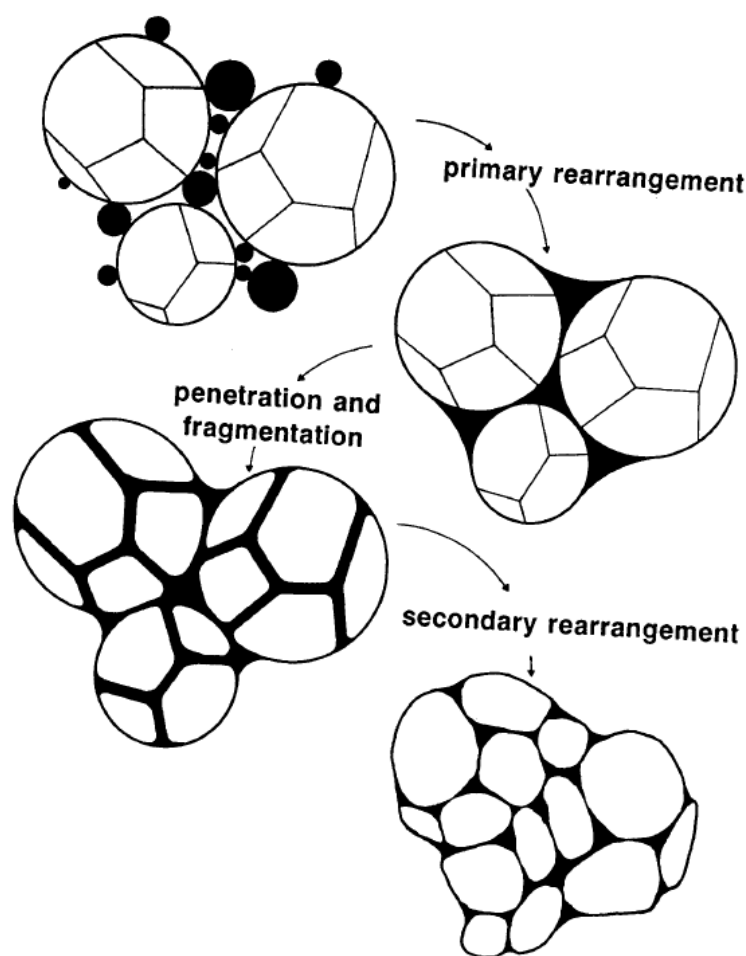


FIG. 1.10 – Schéma de la réorganisation et de la fragmentation de particules polycristallines, conduisant à un réarrangement secondaire. (p.272 de [5])

cette étape, les grains ne sont encore que des assemblages de grains élémentaires. Après une heure de recuit, les assemblages se sont réunis. Les grains semblent former un tout et non plus la réunion d'entités plus petites. Comparativement à la durée entière du recuit (6 heures), cette étape est relativement courte. Pourtant, c'est lors de la « dissolution-reprécipitation » que les reconfigurations de surface sont les plus importantes.

Le terme de dissolution se réfère à la dissolution du solide dans le liquide et le terme de reprécipitation au solide qui quitte le liquide et précipite sur des grains existants. Ces deux actions se produisent simultanément et sont caractérisées par la dissolution des petits grains, l'arrondissement des grains et la croissance de grains. La porosité et le nombre de grains diminuent avec le temps. Pour que la dissolution-reprécipitation soit efficace, il faut que le solide soit soluble dans le liquide. En effet, la reconfiguration des

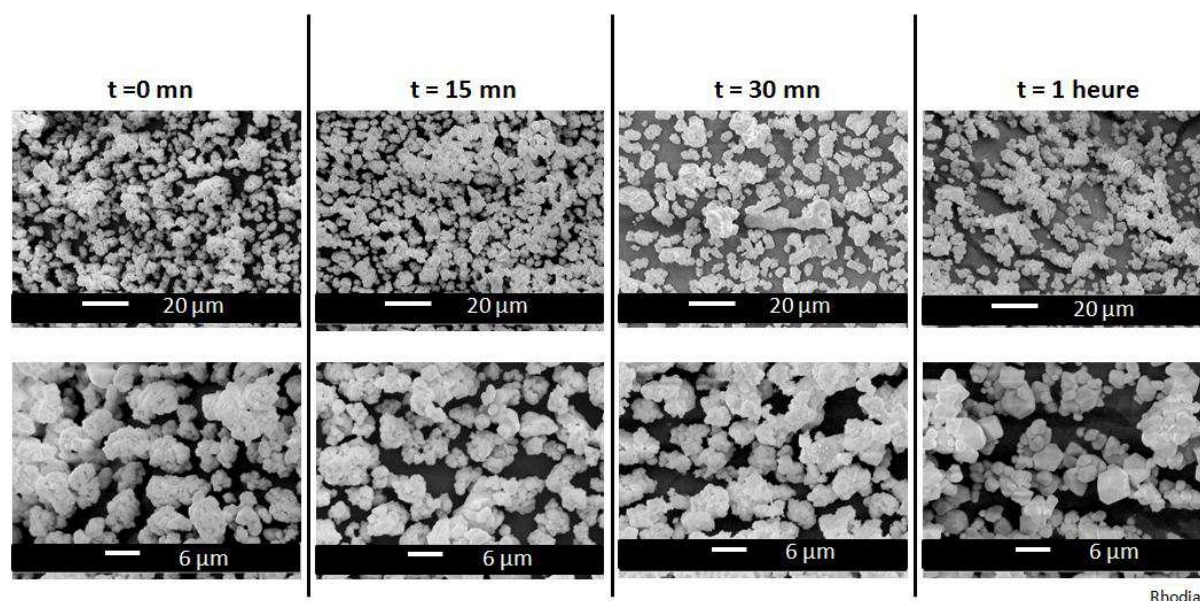


FIG. 1.11 – Images MEB des grains de LAP recuits avec du fondant, pour deux grossissements et à différents temps (croissant de gauche à droite). (Images société Rhodia).

surfaces, ou arrondissement des grains, dépend du transfert de masse à travers le liquide qui entoure les grains car la différence de solubilité établit un gradient de concentration dans le liquide. Cet effet entraîne le transport des atomes d'une zone très concentrée vers une zone moins concentrée. De plus, la solubilité d'un grain dans son environnement liquide varie inversement avec sa taille. C'est pourquoi les aspérités et les petits grains sont lissés plus rapidement (effet Gibbs-Thomson).

1.7.3 Dilatation des microstructures

La figure 1.12 représente des images de microscopie des grains de LAP recuits de 1 heure à 6 heures, pour deux grossissements différents. Les grains qui ont été recuits 1 heure sont déjà assez bien lissés et ont une forme assez régulière. Il semblerait que l'homogénéisation des tailles de particules ait lieu durant cette dernière étape du recuit en phase liquide. En effet, on observe moins de petits grains et les grains existants semblent avoir grossi. Les surfaces sont lisses et presque facetées.

Durant cette dernière étape, on retrouve quelques mécanismes observés au cours du recuit simple, en particulier la coalescence des grains. La figure 1.13 est une vue schématique de la coalescence entre deux grains sphériques.

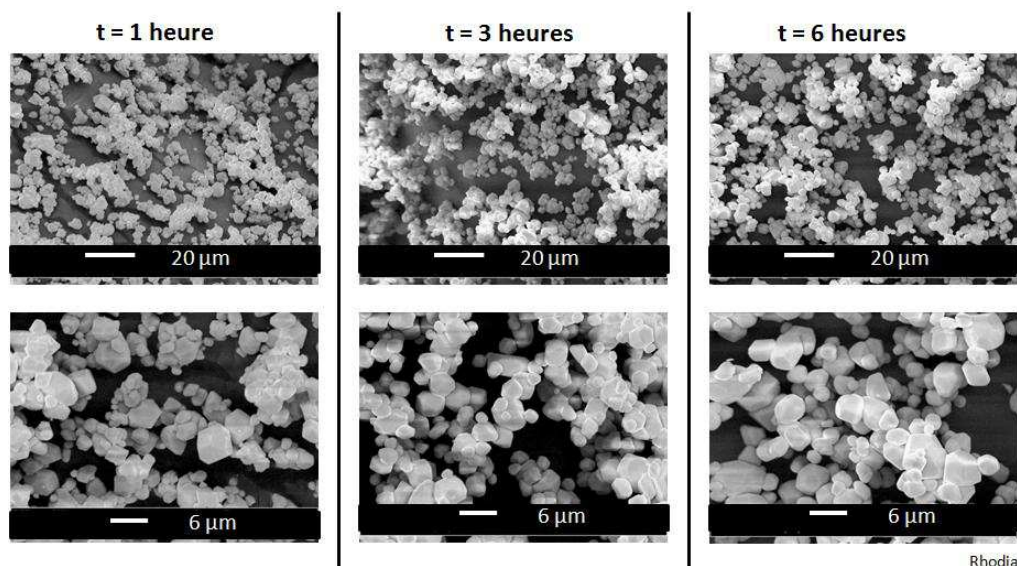


FIG. 1.12 – Images MEB des grains de LAP à différents temps de recuit. (Images société Rhodia).

Pour finir, nous avons reporté dans la figure 1.14 des photos des moules contenant le mélange de luminophores et de fondant pour plusieurs temps de recuit. On remarque que le mélange présent à l'intérieur du moule se contracte au cours du temps : il semble avoir perdu en volume. La fusion des grains entre eux entraîne une perte de porosité, ce qui diminue le volume inoccupé.

De plus, le mélange change de couleur et passe du blanc au jaune pâle. En effet, lors du recuit, une partie des ions cériques Ce^{3+} incolores s'oxydent et forment des ions cériques Ce^{4+} de couleur jaune.

Les trois étapes présentées au début de cette section sont très bien identifiables sur les images de microscopie. De plus, les indications temporelles de la figure 1.8 correspondent à la découpe que nous avons faite. Le but de ce recuit n'est pas d'obtenir une densification maximale du matériau, mais de densifier les agglomérats sans pour autant qu'il ne s'aggrègent et perdent leur taille. Il est très probable qu'en augmentant la durée du recuit, le matériau devienne complètement dense.

Chacune des trois étapes qui composent le recuit est caractérisée par des mécanismes qui ont lieu à des échelles de temps et d'espace différentes. Par exemple, l'étape de

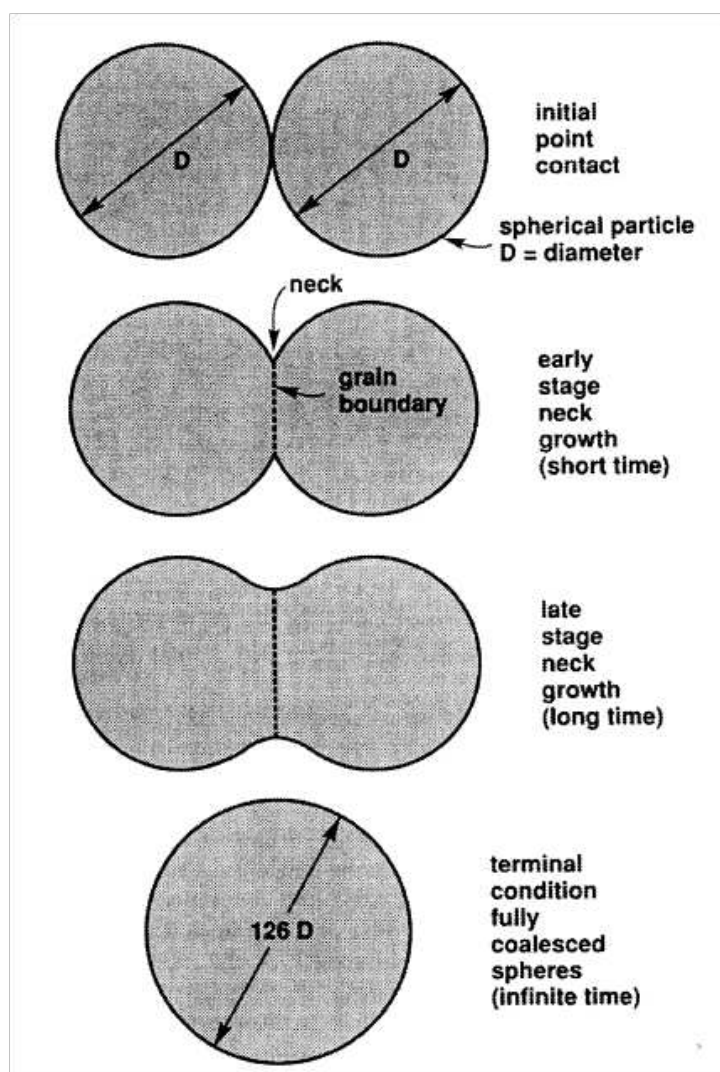


FIG. 1.13 – Schéma de coalescence de deux sphères avec le développement du lien entre les particules lors du recuit, en commençant par un point de contact. La croissance du col crée un nouveau joint de grain au contact des particules et, si le temps est suffisant, les deux particules se fondent éventuellement en une seule grande particule. (p.70 de [5])

« dissolution-reprécipitation » dure environ 30 minutes, alors que l'étape de « dilata-tion des microstructures » dure 5 heures. Or, prendre en compte des échelles caractéris-tiques très différentes implique de grandes contraintes numériques. En effet, modéliser des phénomènes qui ont lieu à une échelle d'espace très faible implique l'utilisation d'une discrétisation fine, tandis que modéliser des phénomènes sur des échelles plus grandes nécessite d'effectuer les simulations dans une boîte de simulation de grande taille. C'est pourquoi nous ne modéliserons pas le recuit en entier et choisissons de nous concentrer



FIG. 1.14 – Photo des moules à différents temps de recuit. (Images société Rhodia).

sur une étape en particulier.

Pour modéliser l'étape de chauffe et de fonte, il faudrait s'intéresser à l'augmentation de la température et à la transformation de phase du fondant. De plus, lors de cette étape, les mouvements du liquide sont tels qu'il serait nécessaire de prendre en compte des équations de dynamique des fluides, ce qui compliquerait encore la tâche.

Pendant la phase de dissolution-reprécipitation, la température ne varie pas puisque cette phase démarre lorsque le four a atteint la température de recuit. De plus, la première échelle de porosité est éliminée à l'étape précédente. Cette étape agit principalement sur l'évolution des amas d'environ 500 nm qui forment les agglomérats de quelques microns. Pour comprendre les mécanismes qui se déroulent durant cette étape, il est possible de focaliser la modélisation sur quelques grains de plusieurs microns. La dernière étape, quant à elle, est longue et n'est pas cruciale dans notre cas. En effet, nous nous concentrons sur les reconfigurations de surface, or elles ont lieux aux étapes précédentes.

Après avoir présenté les avantages et les inconvénients de la simulation des trois étapes du recuit avec fondant, nous choisissons de modéliser l'étape de « dissolution-reprécipitation » pour deux raisons principales : d'importants changements morphologiques durant ont lieu durant cette étape et elle ne fait pas intervenir des échelles caractéristiques très différentes.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les lampes fluocompactes et leurs différents composants, en décrivant plus en détail les luminophores. Ces grains de quelques microns absorbent les radiations UV produites par la vapeur de mercure et émettent de la lumière visible. Nous avons ainsi décrit les trois luminophores utilisés dans les lampes qui sont des oxydes dopés avec des ions terres rares. Puis nous avons détaillé les étapes de fabrication des grains. Parmi les cinq étapes principales nécessaires pour mettre au point la couche de luminophores des lampes, nous nous intéressons en particulier au recuit de synthèse. Il s'agit d'un traitement thermique subi par les grains. Si le recuit ne s'applique qu'aux grains, il est dit *simple*, s'il est réalisé à l'aide d'un fondant, il est dit *assisté par liquide*. Les conséquences de ces deux traitements sur la morphologie des grains ont été détaillées à l'aide d'images de microscopie. Les résultats obtenus par le recuit avec fondant étant bien meilleurs que ceux obtenus sans fondant, on comprend que le traitement thermique utilisé dans la fabrication des luminophores soit le recuit assisté par liquide.

Nous avons détaillé les différents mécanismes de transport de la matière existant dans des systèmes comportant du liquide (le fondant), du solide (les luminophores) et de la vapeur (les pores). Puis nous avons décrit les trois étapes du recuit assisté par liquide. Le lissage des surfaces des grains a lieu principalement lors de la « dissolution-reprécipitation ». Durant cette étape, qui dure environ 1 heure, la température est constante et le fondant est liquide, ce qui évite de prendre en compte un changement de phase et d'inclure des équations de dynamique des fluides dans notre modèle. Pour toutes ces raisons, nous choisissons de modéliser la seconde étape du recuit de synthèse assisté par liquide.

Bibliographie

- [1] Y.I. Kim, S.O. Kang, J.S. Lee, M.J. Jung, and K.H. Kim. Structural refinement of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ using x-ray and neutron powder diffraction. *Journal of Materials Science Letters*, 2002.
- [2] G. Blasse and B.C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag, 1994.
- [3] B. Mercier. *Propriétés de luminescence et effet de confinement dans $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Etudes des nanocristaux issus de différentes voies de synthèse*. PhD thesis, Université Claude Bernard- Lyon I, 2005.
- [4] G. Mialon, M. Gohin, T. Gacoin, and J.-P. Boilot. High temperature strategy for oxide nanoparticle synthesis. *American Chemical Society Nano*, 2008.
- [5] R.M. German. *Sintering Theory and Practice*. Wiley, 1996.

Chapitre 2

Développement du modèle de champ de phase

L'objectif de ce chapitre est de développer un modèle permettant de modéliser la reconfiguration de surface des grains de luminophores au cours du recuit de synthèse par la méthode du champ de phase.

Dans une première partie, nous reviendrons sur les principes fondamentaux de la méthode du champ de phase. Puis nous détaillerons le modèle de Moelans et al. [1] qui a servi de base à la mise en place de notre modèle. Dans un troisième temps, nous expliquerons de quelle manière nous avons adapté ce modèle à notre problème. Plus spécifiquement, nous décrirons le traitement de la coexistence de différentes phases thermodynamiques d'une part, et l'intégration des phénomènes de transport de matière d'autre part. Nous étendrons le modèle aux systèmes avec des interfaces ayant chacune des propriétés différentes dans une quatrième partie, et présenterons les équations finales qui constituent notre modèle. Enfin, pour étudier plus finement le comportement des points triples, nous utiliserons la méthode des frontières diffuses qui sera brièvement présentée.

2.1 Méthode du champ de phase

2.1.1 Méthodes à capture d'interface et méthodes à suivi d'interfaces

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les phénomènes mis en jeu au cours du recuit de synthèse impliquent l'évolution dans le temps de frontières entre différents domaines. Il existe deux grandes familles de méthodes pour traiter numériquement ces problèmes à frontières libres, qui se distinguent par la technique utilisée pour localiser l'interface. Il s'agit des méthodes à capture d'interface et des méthodes à suivi d'interface.

Dans l'approche dite à suivi d'interface, les interfaces séparant les domaines de compositions ou de structures différentes sont assimilées à des surfaces mathématiques sans épaisseur. Numériquement, ces surfaces sont représentées par des points discrets dont la position évolue avec le temps. Le principal avantage de ce genre de méthode est qu'elle permet une prise en compte directe des conditions aux limites. Cependant, les algorithmes numériques nécessaires à leur mise en oeuvre sont très compliqués, particulièrement en trois dimensions. En effet, pour suivre l'évolution de l'interface, il faut suivre pas à pas les points du maillage de la frontière et les relier, et ce à chaque pas de temps. Or, dans certaines géométries, relier les points entre eux n'est pas évident, comme par exemple lors de la formation de ramifications ou de la séparation d'objets (figure 2.1).

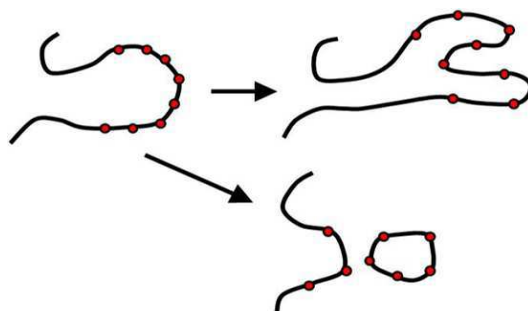


FIG. 2.1 – Représentation schématique de deux évolutions possibles d'une interface

Dans les méthodes à capture d'interface, la position de l'interface est déterminée implicitement à l'aide d'une variable scalaire. Il s'agit d'une fonction de l'espace et du temps qui est utilisée comme indicatrice de l'état. Dans le cas de la méthode du champ

de phase, cette fonction varie continuellement sur une certaine largeur, entre deux valeurs extrêmes, représentatives de deux états stables. Elle peut souvent être interprétée comme un paramètre d'ordre ou une fonction indicatrice lissée. Par définition, l'interface est l'endroit où le paramètre d'ordre présente de forts gradients, comme on peut le voir sur la figure 2.2.

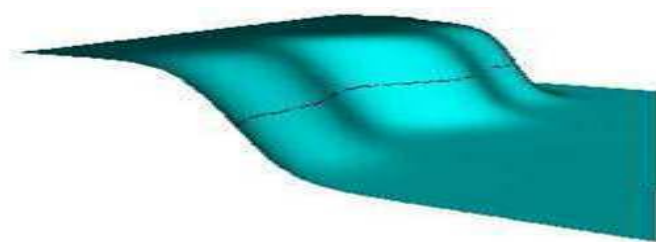


FIG. 2.2 – *Schéma d'une interface diffuse et de la courbe d'isovaleur qui représente la frontière.*

Les méthodes à capture d'interface sont plus simples à mettre en œuvre, et prennent en compte naturellement les processus de changements topologiques (fragmentation, coalescence). Ce type de méthode a donc trouvé une large utilisation dans des domaines très divers (solidification, précipitation, dynamique des fluides, fracture ...) [2], [3], [4]. Notre problème, qui concerne l'évolution de la géométrie de grains solides en présence de liquide, est un sujet qui s'adapte bien à un traitement par une méthode à capture d'interface et en particulier par la méthode du champ de phase.

2.1.2 Principes de base de la méthode du champ de phase

Le champ de phase est une méthode de simulation numérique qui permet de modéliser et de prédire l'évolution de la morphologie et de la microstructure à l'échelle mésoscopique des matériaux. La thermodynamique hors équilibre et la théorie de Ginzburg-Landau sur les transitions de phases sont à l'origine du développement de cette méthode. Les équations de base sont alors similaires à celles des modèles continus développés dans les années 70 pour étudier les transitions de phase du second ordre [5]. Cette méthodologie a ensuite été déclinée sous diverses formes pour être adaptée à des domaines différents.

La suite de cette section s'articule autour de deux éléments clés de la méthode du champ de phase : la description mathématique des géométries et la description de leur évolution.

Description mathématique du système

La méthode du champ de phase décrit une microstructure qui est constituée de domaines et de leurs interfaces. Pour cela, un ensemble de variables de champ est utilisé. Ce sont des fonctions indicatrices de l'état qui sont continues à travers l'interface. Considérons d'abord un champ individuel qui décrit l'interface entre deux phases distinctes. La

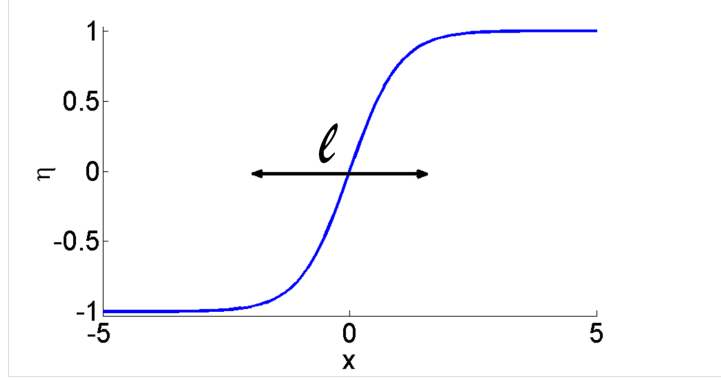


FIG. 2.3 – Paramètre d'ordre en fonction de l'espace $\eta(x)$.

figure 2.3 représente le profil d'une variable champ de phase à travers une interface. La variable varie entre deux valeurs extrêmes qui correspondent chacune à un état stable.

Un tel profil peut être généré à partir de la minimisation d'une fonctionnelle d'énergie libre de la forme

$$F = \int_V \left[Hf(\eta) + \frac{1}{2}K(\nabla\eta)^2 \right] dV, \quad (2.1)$$

où K et H sont des constantes. K est le coefficient de gradient et $f(\eta)$ est la densité d'énergie libre locale. Cette dernière est une fonction à double puits, qui s'exprime, le plus fréquemment, comme :

$$f(\eta) = \frac{\eta^4}{4} - \frac{\eta^2}{2}. \quad (2.2)$$

On remarque que cette fonction a deux minima dégénérés et un maximum. Chacun de ces minima correspond à un état stable du domaine représenté par la valeur correspondante du paramètre d'ordre η , tandis que le maximum représente la barrière énergétique pour

passer d'un état stable à un autre. La figure 2.4 représente le potentiel en double puits en

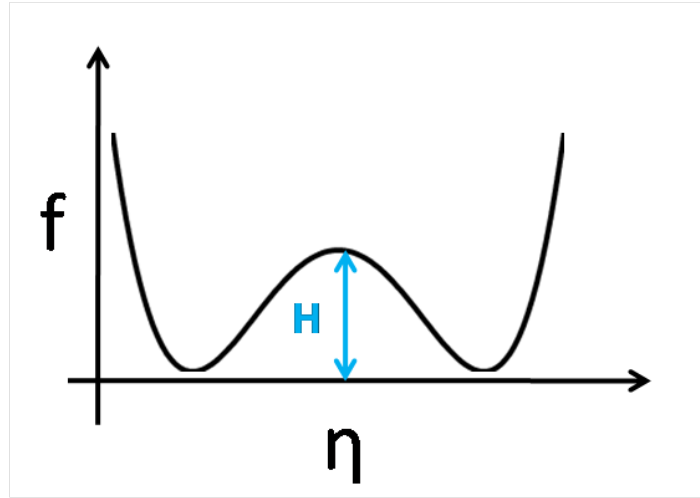


FIG. 2.4 – Fonction en double puits $f(\eta)$.

fonction du paramètre d'ordre. La hauteur de la barrière est déterminée par la constante H de la fonctionnelle d'énergie libre (équ.2.1).

Le profil d'équilibre résulte d'une minimisation de cette énergie libre, telle que

$$\frac{\delta F}{\delta \eta} = 0, \quad (2.3)$$

(où le symbole δ désigne la dérivée fonctionnelle) avec pour contrainte la présence de deux phases différentes de chaque côté de l'interface. Pour la fonction en double puits donnée ci-dessus, l'équation qui résulte de cette opération est

$$-K\nabla^2\eta + H(\eta^3 - \eta) = 0, \quad (2.4)$$

dont la solution est :

$$\eta(x) = \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2K/H}}\right) \quad (2.5)$$

pour une interface plane orientée le long de x et centrée en $x = 0$.

Cette expression fait apparaître l'épaisseur de l'interface, qui est une échelle caractéristique et qui s'exprime comme

$$\ell = \sqrt{K/H}. \quad (2.6)$$

On aurait simplement pu obtenir cette échelle par analyse dimensionnelle en remarquant que les constantes K et H ont respectivement l'unité d'une énergie par longueur et d'une

énergie par volume. Une deuxième combinaison de ces coefficients est homogène à une tension de surface : $\sigma \sim \sqrt{KH}$. En effet, à chaque interface est associé un excès d'énergie libre qui a son origine dans les inhomogénéités de composition ou de structure. Pour calculer la valeur exacte de la tension de surface, il faut évaluer l'intégrale 2.1 le long du profil d'équilibre donné par l'équation 2.5. Pour la fonction en double puits standard, elle s'exprime comme :

$$\sigma = \frac{2\sqrt{2}}{3}\sqrt{KH}. \quad (2.7)$$

Intuitivement, on peut comprendre que le profil d'équilibre résulte de la compétition entre les deux termes de la fonctionnelle d'énergie libre. Le premier terme aura tendance à diminuer la largeur de l'interface, la rendant plus raide. Le second terme (le terme de gradient), quant à lui, aura tendance à lisser l'interface, la rendant plus large.

2.1.3 Cinétique du champ de phase

Il existe deux types de variables de champ : les variables conservées et les variables non conservées. Typiquement, un paramètre indiquant l'aimantation locale ou l'ordre structural est une variable non-conservée puisqu'elle peut changer par réarrangement microscopique et local des atomes. Au contraire, la concentration totale d'une espèce dans le système est une variable conservée puisque le nombre d'atomes ne varie pas, et la valeur locale de la concentration peut changer seulement sous l'effet d'un transport (courant). La fonctionnelle d'énergie libre, qui ne dépend que des interactions entre les éléments microscopiques, est similaire pour les deux types de variables. En revanche, leur évolution dans le temps est radicalement différente.

Pour une variable non conservée, il est raisonnable de supposer que sa vitesse d'évolution est proportionnelle à la force motrice, c'est-à-dire à la variation d'énergie libre. Ainsi, l'équation d'évolution, dite de Ginzburg-Landau dépendante du temps s'écrit

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -L_\eta \frac{\delta F}{\delta \eta}, \quad (2.8)$$

où L_η est un coefficient cinétique constant.

Au contraire, une variable conservée, comme la concentration c , obéit à une loi de

conservation locale :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}, \quad (2.9)$$

où \mathbf{J} est le flux d'atomes donné par

$$\mathbf{J} = -M\nabla\mu, \quad (2.10)$$

M étant la mobilité atomique et μ le potentiel chimique, donné par

$$\mu = \frac{\delta F}{\delta c}. \quad (2.11)$$

Dans les deux cas, l'évolution de la microstructure tend à réduire l'énergie libre totale. Avec des informations sur la cinétique et la thermodynamique comme paramètres d'entrée, la méthode du champ de phase est capable de prédire l'évolution de morphologies données et de microstructures complexes sans suivre explicitement la position des interfaces.

2.1.4 Multi-champ de phase

Dans de nombreuses applications, il est nécessaire d'introduire plus d'une variable de champ ou de coupler des variables non conservées et des variables conservées. Un modèle avec plusieurs champs de phase décrivant chacun un domaine aux propriétés différentes est appelé un modèle multi-champ de phase [6]. L'utilisation de multi-champ de phase est une des méthodes possibles pour décrire des polycristaux et le phénomène de croissance de grains. Dans ce cas, le système est composé d'une unique phase thermodynamique (solide), mais chaque domaine possède une orientation cristallographique différente.

La fonctionnelle d'énergie libre dépendra alors de tous les champs et le choix de sa forme doit être adapté au problème en question. Le choix de notre fonctionnelle d'énergie libre sera détaillé ci-dessous.

2.2 Modélisation des processus de recuit

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre précédent, nous nous intéressons au recuit des grains solides à l'aide d'une phase liquide. Le recuit simple fait référence au traitement thermique de poudres, à une température inférieure à la température de fusion des poudres. Ce type de recuit est utilisé depuis toujours dans le procédé de fabrication

des céramiques. Il est utilisé dans le but de densifier une poudre et d'en faire un matériau massif solide. On entend par densification l'augmentation de la densité du matériau massif, et la diminution du volume poreux [7]. De manière générale, le recuit permet l'apparition de liaisons entre les particules, à l'aide de chaleur. A l'échelle microscopique, le processus de recuit est le résultat du mouvement des surfaces et des interfaces entre les grains. A l'échelle macroscopique, le recuit est simplement décrit par la densification du matériau.

En utilisant une approche de diffusion de lacunes pour modéliser le mécanisme atomique pour la redistribution de matière qui a lieu lors du recuit, Asp et al. [8] considèrent la coalescence de deux grains dans un milieu gazeux. Ils utilisent deux phases thermodynamiques différentes, en considérant une phase avec peu de lacunes (solide) et une phase composée essentiellement de lacunes (gaz-vapeur). Il s'agit de modélisation de frittage solide-solide. Ces travaux sont d'ailleurs à rapprocher de ceux de Kumar et al. [9] qui étudient l'évolution d'un joint de grain entre deux grains solides de tailles très différentes.

Au cours du recuit assisté par liquide, le mélange de deux poudres est porté à une température comprise entre la température de fusion des grains de fondant et des grains de luminophores. Dans ce cas, un solide fond, formant une phase liquide. Ce liquide fondu est en général favorable au recuit [10], en accélérant nettement les différents processus.

Les propriétés importantes des composants sont la solubilité du solide dans le liquide fondu et les conditions de mouillabilité entre le liquide et le solide. Des travaux théoriques sur la densification durant le recuit avec liquide sont présentés dans [11]. Les auteurs proposent une expression de la densification en fonction du temps, de la taille des particules et de la température. Ils considèrent le cas d'une phase solide majoritaire recuite à l'aide d'un liquide, dans lequel le solide est partiellement soluble. Si ce n'est pas le cas, le transfert de matière dans un matériau poreux compact (à l'état initial) qui évolue vers une structure sans pore à l'aide des énergies de surface est similaire au transport de matière rencontré dans le recuit simple. Cependant, ces travaux ne prennent en compte que le cas où le solide est complètement mouillé par le liquide et les effets de la mouillabilité et des angles de contact ne sont pas étudiés.

Anestiev et al [12] ont modélisé la première étape du recuit, c'est à dire le réarrangement. Ils montrent que ce processus est très sensible au mouillage et à l'angle de contact.

En effet, la force capillaire attractive est proportionnelle au sinus de l'angle de contact. Les auteurs montrent également que le réarrangement optimal n'est pas obtenu pour un liquide mouillant parfait (angle de contact nul). En effet, dans ce cas, il est énergétiquement plus favorable pour le liquide de former une couche le long des grains, et non pas des ponts. Or, nous savons que ce sont ces ponts de liquide entre les particules qui sont utiles dans le transport de matière. Les auteurs montrent que d'après leurs travaux de modélisation, le réarrangement optimal est obtenu pour des angles de contact d'environ 10-20 degrés.

Dans les phénomènes de densification, on observe un rapprochement des particules entre elles et donc une diminution du volume poreux. Cette diminution du volume poreux est en partie due aux forces capillaires existant entre les particules solides. La formation d'une phase liquide et en particulier la présence de ponts de liquide entre les particules sont à l'origine de ces forces attractives. Les forces capillaires entre particules, au cours du recuit avec liquide, ont été analysées par Heady and Cahn [13]. Les auteurs expriment la force entre deux grains sphériques connectés par un pont de liquide avec deux composantes : la tension de surface et la différence de pression induite par la courbure de la surface. Le phénomène de rapprochement des grains entre eux impliquent le mouvement des particules. Dans le cas du recuit avec liquide qui nous intéresse, la densification totale du matériau n'est pas le but, au contraire. Il est vrai qu'une certaine diminution du volume totale est observée dans la figure 1.14 du chapitre précédent. Mais ici, le traitement thermique n'a pour objectif que de lisser les surfaces et de densifier la première échelle de cristallites constituant les grains de quelques microns. A l'étape que nous choisissons de modéliser, la première échelle de porosité a déjà disparue et les cristallites sont densifiées. Par conséquent, nous ne prendrons pas en compte le mouvement des grains, contrairement à certains modèles comme celui de Wang et al. [14].

D'autre part, la quantité de liquide présente dans le système est bien plus faible que celle couramment utilisée dans les recuits avec liquide visant une densification totale du matériau. Le modèle de Lee et al. [15] et leur théorie de « remplissage des pores » n'est pas applicable ici.

Svoboda et al. [16] ont développé un modèle quantitatif pour étudier le recuit assisté par liquide. En particulier, les auteurs ont mis en évidence la nécessité de prendre en

compte le réarrangement des grains pour décrire les toutes premières étapes du recuit.

A notre connaissance, les seuls travaux de modélisation du recuit avec liquide utilisant la méthode du champ de phase sont ceux de Villanueva et al. [17]. Cet article, postérieur au début de cette thèse, prend en compte le mouvement des grains, ainsi que des équations fluides pour modéliser l'écoulement du fondant entre les grains. Citant German [18], Motta et al. [19] et Taguchi et al. [20], les auteurs s'accordent à dire que le mouillage est le phénomène le plus significatif dans le recuit avec liquide. Cette propriété a été étudiée, mais pas au-delà d'un angle de 36° . Ici encore, les processus mis en avant sont ceux qui ont lieu dans les toutes premières étapes d'un recuit avec liquide qui a pour objectif de densifier totalement le matériau.

2.3 Modèle d'évolution de polycristaux

Un polycristal est un solide constitué de multiples grains de la même phase thermodynamique séparés par des joints de grains. L'évolution de ce réseau de joints de grains avec le temps est un sujet classique de recherche en science des matériaux, et de nombreux modèles de simulation ont été proposés. Dans le contexte des modèles de champ de phase, il existe deux méthodologies radicalement différentes pour décrire les polycristaux. D'une part, il y a des modèles avec un champ de phase (paramètre d'ordre de la structure cristalline) et un champ d'orientation qui indique l'orientation locale des axes cristallographiques [21], [22], [23], [24]. Ces modèles sont relativement récents et encore en cours de développement. D'autre part, il y a des approches multi-champs de phase dans lesquels chaque grain est décrit par un champ de phase individuel [6], [25], [26]. Souvent dans ces modèles, une contrainte sur la somme des champs de phase est imposée afin de pouvoir interpréter les champs de phase comme des fractions volumiques locales. Pour implémenter cette contrainte, l'introduction de multiplicateurs de Lagrange est nécessaire, ce qui complique considérablement les équations du modèle. Récemment, un nouveau modèle sans ces contraintes a été proposé par Moelans et al [1]. Vu sa simplicité nous l'avons choisi comme base pour le développement de notre propre modèle. Dans la suite, nous détaillerons les éléments principaux de ce modèle.

Les différentes orientations des grains sont représentées par un grand ensemble de

variables de champ non conservées η_i qui dépendent de l'espace \mathbf{r} et du temps t

$$\eta_1(\mathbf{r}, t), \eta_2(\mathbf{r}, t), \eta_3(\mathbf{r}, t), \dots, \eta_i(\mathbf{r}, t), \dots, \eta_p(\mathbf{r}, t). \quad (2.12)$$

La fonctionnelle d'énergie libre F proposée dépend des variables champ de phase et de leur gradient et s'écrit :

$$F = \int_V f(\eta_1, \dots, \eta_p, \nabla\eta_1, \dots, \nabla\eta_p) dV = \int_V \left[H f_0(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p) + \frac{K}{2} \sum_{i=1}^p (\nabla\eta_i)^2 \right] dV \quad (2.13)$$

Le volume molaire est supposé constant et le système est en équilibre thermique. Le coefficient de gradient K est strictement positif de sorte que les gradients des variables de champ de phase donnent lieu à une contribution positive à l'énergie libre du système. L'énergie libre proposée par Moelans et al. est

$$f_0(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p) = \sum_{i=1}^p \left(\frac{\eta_i^4}{4} - \frac{\eta_i^2}{2} \right) + \gamma \sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \eta_i^2 \eta_j^2 + \frac{1}{4} \quad (2.14)$$

Cette fonction possède plusieurs minima dégénérés localisés à

$$(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p) = (\pm 1, 0, 0, \dots), (0, \pm 1, 0, \dots), \dots, (0, \dots, 0, \pm 1) \quad (2.15)$$

Par conséquent, un domaine est décrit par un unique champ de phase tandis qu'une interface entre deux phases i et j est décrite par la région où les champs η_i et η_j varient.

L'évolution des variables de champ de phase est donnée quant à elle par les équations de Ginzburg-Landau

$$\frac{\partial \eta_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -L \frac{\delta F(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p)}{\delta \eta_i(\mathbf{r}, t)} = -L \left[\frac{\partial f(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p)}{\partial \eta_i} - K \nabla^2 \eta_i \right] \quad (2.16)$$

L étant la mobilité du champ de phase.

Moelans et al. ont également élargi leur modèle à des systèmes dans lesquels différentes interfaces ont des propriétés différentes. Ceci permet notamment de prendre en compte l'anisotropie de l'énergie de surface. Pour donner une énergie de surface différente à chaque interface entre deux phases i et j , on fait dépendre les paramètres du modèle des champs de phase de la manière suivante

$$\kappa(\eta) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \kappa_{i,j} \eta_i^2 \eta_j^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \eta_i^2 \eta_j^2} \quad (2.17)$$

$$\gamma(\eta) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \gamma_{i,j} \eta_i^2 \eta_j^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \eta_i^2 \eta_j^2} \quad (2.18)$$

$$h(\eta) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p h_{i,j} \eta_i^2 \eta_j^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \eta_i^2 \eta_j^2} \quad (2.19)$$

où $k_{i,j}$, $h_{i,j}$ et $\gamma_{i,j}$ sont des constantes qui doivent être spécifiées pour chaque interface.

Il est utile de commenter un peu plus ces expressions. Aussi bien le numérateur que le dénominateur sont des sommes de termes qui contiennent chacun le produit de deux champs de phase. Un tel terme n'est non nul qu'à l'interface entre les phases i et j , et sa valeur sera égale à la constante correspondante, par exemple $m(\eta) = m_{i,j}$. Par ailleurs, on note qu'aussi bien le dénominateur que le numérateur tendent vers 0 à l'intérieur des domaines où seulement un des champs de phase est différent de 0. Pour éviter des problèmes numériques loin des interfaces, nous avons fixé la valeur du dénominateur à 0,0001 et la valeur des fonctions de type $m(\eta)$ à 1. Ainsi, ces fonctions sont continues sur tout l'espace et caractérise distinctement chaque type d'interface.

Il reste à déterminer les propriétés de l'interface en fonction des constantes $\kappa_{i,j}$, $h_{i,j}$ et $\gamma_{i,j}$. Cette question est longuement discutée par Moelans et al. [1] ; ici on se contentera de rappeler les faits essentiels.

Pour une interface entre les phases i et j , l'énergie libre est une fonction des champs de phase η_i et η_j . L'interface correspond à une trajectoire à travers ce paysage d'énergie qui relie les deux minima $(\eta_i, \eta_j) = (1, 0)$ et $(0, 1)$. Il existe un point caractéristique qui correspond au centre de l'interface où $\eta_i = \eta_j$. Puisqu'il n'y a pas de contrainte sur la somme des champs de phase dans ce modèle, cette intersection ne correspond pas nécessairement à $\eta = 0,5$, mais à une certaine valeur η_{interf} qui est une fonction de $\gamma_{i,j}$. Pour $\gamma = 3/2$, on a $\eta_{interf} = 0,5$, et les équations pour les champs de phase deviennent identiques à l'équation simple 2.4 (après un changement de variable).

Pour des valeurs de $\gamma_{i,j}$ comprises entre 0,5 et 2, on peut obtenir une bonne approximation pour η_{interf} en cherchant la position du point selle qui se trouve entre les deux minima dans le paysage d'énergie libre. Il se trouve à $(\eta_i, \eta_j) = (\eta_{selle}, \eta_{selle})$, avec η_{selle} :

$$\eta_{selle} = \frac{1}{\sqrt{(2\gamma_{i,j} + 1)}}. \quad (2.20)$$

Au delà de $\gamma_{i,j} = 2$, η_{interf} doit être évalué numériquement. En tous les cas, l'insertion de η_{interf} dans la fonctionnelle d'énergie libre donne une échelle d'énergie $f_{0,interf}$ qui peut ensuite être utilisée pour calculer la tension de surface $\sigma_{i,j}$ et la largeur de l'interface $\ell_{i,j}$ [1].

$$\sigma_{i,j} = \frac{4}{3} \sqrt{f_{0,interf} \kappa_{i,j} h_{i,j}} \quad (2.21)$$

$$\ell_{i,j} = \sqrt{\frac{\kappa_{i,j}}{h_{i,j} f_{0,interf}}}. \quad (2.22)$$

On remarque que la tension de surface et la largeur d'interface sont des fonctions des trois paramètres du modèle.

Le modèle de champ de phase de Moelans et al. a été mis en place pour effectuer des simulations de croissance de grains dans des systèmes anisotropes avec un bon contrôle de la précision numérique. L'anisotropie est introduite en faisant dépendre ces paramètres de la désorientation entre les grains adjacents et l'inclinaison des joints de grains entre un grain i et un grain j . Nous ne rentrerons pas plus dans les détails puisque dans notre travail, nous nous contentons d'interfaces isotropes.

2.4 Développement d'un modèle de multi-champ de phase pour modéliser le recuit avec liquide

Notre but est de développer un modèle qui décrit l'évolution dans le temps de la morphologie de grains de luminophores au cours du recuit assisté par liquide. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le recuit avec fondant fait intervenir du liquide (le fondant), de la vapeur (les pores) et des domaines solides (grains) ayant des orientations cristallines différentes.

Le modèle présenté précédemment permet de décrire l'évolution de joints de grains. Dans le système modélisé par N. Moelans et al., tous les domaines sont des solides et la seule chose qui les différencie est leur orientation cristallographique. Le problème qui nous

intéresse est celui de la reconfiguration de surface des grains solides, au cours du recuit en présence de liquide. Notre système comporte des domaines solides, pouvant avoir des orientations cristallographiques différentes mais également des domaines de liquide et de vapeur. Étant données les similitudes avec notre problème et l'efficacité du modèle de N. Moelans, ce dernier sert de base à l'élaboration de notre modèle. Cependant, notre système est différent et plus complexe que celui présenté précédemment. C'est pourquoi, nous l'avons adapté à notre problème. Dans la suite cette partie, nous détaillerons la construction de notre modèle.

Il s'agit d'un modèle multi-champ de phase. Il comporte un nombre p de domaines différents. Chaque domaine est représenté par une variable champ de phase non conservée $\phi_i(\mathbf{r}, t)$ qui varie entre 0 et 1. Dans les notations utilisées, ϕ_0 représente les domaines vapeur, ϕ_1 les domaines liquide et $\phi_{(i>1)}$ représente les domaines solides ayant des orientations cristallographiques différentes. Dans les équations, la phase vapeur, notée ϕ_V , vaut $\phi_V = \phi_0$. De la même manière, la phase liquide notée ϕ_L est égale à ϕ_1 . La phase notée ϕ_S dans les équations est la somme des différentes champs de phase représentant du solide, ainsi $\phi_S = \sum_{i=1}^p \phi_i$. Il est à noter que ϕ_L et ϕ_V sont nécessairement comprises entre 0 et 1 tandis que ϕ_S peut légèrement dépasser 1 dans les joints de grains et dans les points triples où plusieurs champs de phase solides sont différents de 0.

D'autre part, deux potentiels chimiques adimensionnés $u_A(\mathbf{r}, t)$ et $u_B(\mathbf{r}, t)$ sont utilisés. Ces derniers contrôlent d'une part l'équilibre entre les différentes phases thermodynamiques et d'autre part le flux de matière. Leur définition sera détaillée ultérieurement. La fonctionnelle d'énergie libre (éq.2.23), utilisée pour décrire le problème, est composée de trois parties.

$$\mathcal{F} = \int dV \left[\frac{K}{2} \sum_{i=0}^p |\nabla \phi_i|^2 + H f(\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_i, \dots, \phi_p) + Q_A u_A g(\phi_S) + Q_B u_B g(\phi_L) \right] \quad (2.23)$$

Le premier terme dans l'intégrale est le terme de gradient. Il est en tout point semblable à celui du modèle de Moelans. Le deuxième terme est composé d'une constante H et de la densité d'énergie libre $f(\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_i, \dots, \phi_p)$ qui dépend de tous les champs. Enfin le dernier terme sera discuté plus en détails dans la section suivante.

On divise par la constante H pour adimensionner les équations. Ce qui donne :

$$\tilde{F} = \frac{F}{HV} = \int dV \left[\frac{\ell^2}{2} \sum_{i=0}^p |\nabla \phi_i|^2 + f(\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_i, \dots, \phi_p) + \lambda_A u_A g(\phi_S) + \lambda_B u_B g(\phi_L) \right] \quad (2.24)$$

avec $\lambda_A = \frac{Q_A}{H}$ et $\lambda_B = \frac{Q_B}{H}$

L'équation d'évolution pour le champ de phase est donnée par

$$\tau \delta_t \phi_i = - \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \phi_i} = \ell^2 \nabla^2 \phi_i - \frac{\partial f}{\partial \phi_i} - \lambda u \frac{\partial g}{\partial \phi_i} \quad (2.25)$$

La densité d'énergie libre s'écrit

$$f(\phi) = \sum_{i=1}^p \left(\frac{\phi_i^4}{4} - \frac{\phi_i^2}{2} \right) + \gamma \sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \phi_i^2 \phi_j^2 + G_2 \sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \sum_{k>j}^p \phi_i^2 \phi_j^2 \phi_k^2 + \frac{1}{4} \quad (2.26)$$

Les deux premiers termes de la densité d'énergie libre sont identiques à ceux du modèle de Moelans. On retrouve le potentiel en double puits et le terme qui sépare les phases. Les constantes K , H , γ et G_2 sont des paramètres phénoménologiques.

Le troisième terme a été ajouté pour améliorer la résolution du point triple et pour limiter l'apparition d'une troisième phase parasite à l'interface entre deux phases. L'apport de ce terme dans notre modèle sera discuté plus longuement au cours du chapitre suivant.

2.4.1 Equilibre entre les phases et transport de matière

Dans notre système, deux sortes d'interfaces très différentes sont présentes. Les interfaces entre des domaines solides s'apparentent à des joints de grains. Puisqu'elles séparent deux domaines de la même phase thermodynamique, elles peuvent se déplacer sans transport de matière. Par conséquent, la force motrice qui les fait évoluer est la pression de courbure, et les interfaces évoluent de sorte à minimiser leur surface totale. A l'inverse, les interfaces entre des domaines solide, liquide et vapeur séparent des phases différentes, ce qui implique que leur déplacement nécessite du transport de matière (puisque leurs compositions chimiques sont différentes).

La couche de luminophores déposée dans les lampes à basse consommation est un mélange de trois types de luminophores différents qui sont recuits séparément, à des températures et des durées spécifiques. Le fondant utilisé pour recuire les luminophores

BAM n'est pas le même que celui utilisé pour le recuit du *LAP* ni pour celui du *YOX*. Pour le problème qui nous intéresse, il est donc suffisant de considérer des grains d'un seul matériau solide en contact avec un liquide.

Le point commun entre les différents fondants utilisés et les trois luminophores est que ce sont tous des composés chimiques complexes faits de plusieurs sortes d'atomes. La thermodynamique de ce mélange est très complexe. Pour se concentrer sur le point qui nous intéresse ici (rôle des différents processus de transport), une simplification drastique est faite : nous remplacerons ces alliages par des grains d'un solide simple A en contact avec un liquide B. Par conséquent, un jeu minimal de variables pour décrire la distribution de matière sont les densités ρ_A et ρ_B (nombre d'atomes par unité de volume).

Le nombre de chaque sorte d'atomes étant conservé, l'équation de conservation pour la densité ρ_ν avec $\nu = A$ ou $\nu = B$ s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_\nu}{\partial t} + \nabla J_\nu = 0 \quad (2.27)$$

avec J_ν le courant de masse qui s'exprime comme :

$$J_\nu = -M_\nu \nabla \mu_\nu \quad (2.28)$$

M étant la mobilité et μ_ν le potentiel chimique des atomes ν .

L'approche standard est de choisir ρ_ν comme champ fondamental, d'exprimer μ_ν en fonction des ρ_ν et d'injecter le résultat dans l'équation 2.27 pour obtenir une équation de mouvement pour ρ_ν . Cependant, l'équilibre entre les phases thermodynamiques est contrôlé par les potentiels chimiques (voir annexe A). De plus, le potentiel chimique est la force motrice pour les courants de diffusion. C'est pourquoi, nous préférons de choisir les μ_ν comme variables fondamentales. Pour obtenir leur équations de mouvement, il faut exprimer ρ_ν en fonction de μ_ν et l'éliminer de l'équation 2.27. Puisque la relation entre la densité et le potentiel chimique dépend de la phase thermodynamique (qui est indiqué par le champ de phase), cette élimination introduit le champ de phase dans l'équation pour μ_ν qui s'écrit finalement

$$\frac{\partial \mu_\nu}{\partial t} = \frac{\partial \mu_\nu}{\partial \rho_\nu} \bigg|_L \left(-\nabla J_\nu - \frac{\partial \phi}{\partial t} (\Delta \rho_\nu) \right) \quad (2.29)$$

avec $\Delta\rho_\nu$ la différence de densité entre les deux phases, et la dérivée $\frac{\partial\mu_\nu}{\partial\rho_\nu}$ est à évaluer dans la phase liquide. Plus de détails sur le développement de cette équation se trouve dans [27].

Nous introduisons des potentiels chimiques adimensionnés par

$$u_\nu = \frac{\mu_\nu - \mu_\nu^{\text{éq}}}{\Delta\rho_\nu \frac{\partial\mu_\nu}{\partial\rho_\nu}} \quad (2.30)$$

où $\mu_\nu^{\text{éq}}$ est le potentiel chimique d'équilibre entre la substance ν et la vapeur. Par conséquence, la variable u_B contrôle l'interface liquide-vapeur et la variable u_A contrôle l'interface solide-vapeur.

Nous sommes en mesure de revenir sur la signification des termes proportionnels à Q_ν dans la fonctionnelle d'énergie libre 2.23. Considérons par exemple l'équilibre entre le liquide et la vapeur. Cet équilibre a lieu pour un certain potentiel chimique d'équilibre ($\mu^{\text{éq}}$). Si le potentiel chimique diffère de cette valeur il y a une différence d'énergie libre entre les deux phases égale à $\Delta\rho(\mu_\nu - \mu_\nu^{\text{éq}})$. Nous devons inclure cette différence d'énergie dans la fonctionnelle. Pour cela, nous introduisons une fonction g qui satisfait $g(0) = 0$ et $g(1) = 1$. Ainsi, un terme de la forme $Q_B g(\phi_L)(\mu_B - \mu_B^{\text{éq}})$ vaut 0 dans la vapeur et $Q_B(\mu_B - \mu_B^{\text{éq}})$ dans le liquide. En faisant le changement de variable de μ vers u , on retrouve bien la forme utilisée dans la fonctionnelle 2.23. On en déduit que Q_B est donné par

$$Q_B = \left. \frac{\partial\mu_B}{\partial\rho_B} \right|_L (\Delta\rho_B)^2. \quad (2.31)$$

Une expression analogue est obtenue pour Q_A .

Dans la version adimensionnée de la fonctionnelle apparaissent les paramètres sans dimension $\lambda_\nu = \frac{Q_\nu}{H}$. En se servant des relations entre H , K , σ et ℓ (éq. 5.7, éq.2.7), on peut exprimer ces quantités en terme de grandeurs mesurables

$$\lambda_\nu = \frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{\ell}{\sigma} \Delta\rho_\nu^2 \left. \frac{\partial\mu_\nu}{\partial\rho_\nu} \right|_L \quad (2.32)$$

Dans la fonctionnelle d'énergie libre 2.23 se trouve également la fonction $g(\phi)$. Ce terme permet de modifier la profondeur du puits de potentiel d'une phase. Ainsi, un puits plus profond correspond à une phase plus stable.

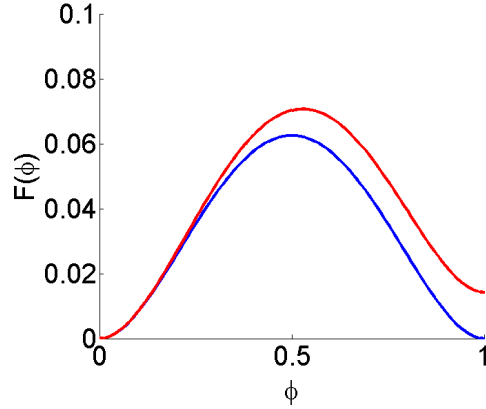


FIG. 2.5 – Potentiels en double puits

Dans la figure 2.5 sont représentés deux cas. Dans le premier cas (bleu), le puits de gauche et le puits de droite sont à la même hauteur, cela signifie que $\mu_\nu = \mu_\nu^{eq}$. Dans le second cas (rouge), les deux puits ne sont plus à la même hauteur. Le puits de droite étant plus haut, la phase sera défavorisée par rapport aux autres ($\mu_\nu > \mu_\nu^{eq}$).

Dans la plupart des modèles de champ de phase, la densité d'énergie libre 2.45 a des minima en $(0, 1, \dots, 0)$, $(1, 0, \dots, 0)$ etc. La fonction $g(\phi)$ doit permettre de varier la hauteur des puits, tout en conservant la position de ces minima. Nous prenons comme fonction $g(\phi)$, qui s'écrit sous la forme d'un polynôme d'ordre 5, avec la propriété

$$g'(0) = 0 \text{ et } g'(1) = 0 \quad (2.33)$$

Dans beaucoup de modèles, les champs de phase varient entre 0 et 1, et la somme des champ est contrainte à : $\sum_i \phi_i = 1$. L'expression de $g(\phi)$ est alors simple. Cependant, une des spécificités de notre modèle est de ne pas avoir cette contrainte sur la somme des variables champ de phase. Nous cherchons donc un polynôme d'ordre 5 qui remplit les conditions suivantes :

$$g(0) = 0 \text{ et } g\left(\sum_i \phi_i\right) = 1 \quad (2.34)$$

et sa dérivée g' doit satisfaire à

$$g'(0) = 0 \text{ et } g'\left(\sum_i \phi_i\right) = 0. \quad (2.35)$$

Ici, $\sum_i \phi_i$ est la somme sur tous les champs de phase qui est toujours proche de 1.

Nous avons généralisé en cherchant une fonction $g(x)$ ayant deux minima en 0 et en b , et un maxima en $b/2$ qui vaut a . Et trouvons qu'elle vaut :

$$g(x) = 16ab \left[\frac{1}{5} \left(\frac{x}{b} \right)^5 - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{b} \right)^4 + \frac{1}{3} \left(\frac{x}{b} \right)^3 \right]. \quad (2.36)$$

Sa dérivée s'écrit comme suit :

$$g'(x) = \frac{16a}{b^4} x^2 (b - x)^2 \quad (2.37)$$

b étant la somme des variables de champ et $a = 15/8$. Notre fonction s'écrit alors :

$$g(\phi_i) = \frac{6}{(\sum_j \phi_j)^5} (\phi_i)^5 - \frac{15}{(\sum_j \phi_j)^4} (\phi_i)^4 + \frac{10}{(\sum_j \phi_j)^3} (\phi_i)^3 \quad (2.38)$$

Cette dérivée s'exprime

$$g'(\phi) = \frac{30}{(\sum_i \phi_i)^6} \phi_i^2 \left(\left(\sum_i \phi_i \right) - \phi_i \right)^3 \quad (2.39)$$

La figure 2.6 représente la fonction $g'(x)$ telle que nous l'avons définie plus haut, en fonction de x pour deux valeurs de somme de ϕ . La courbe bleu (trait plein) représente

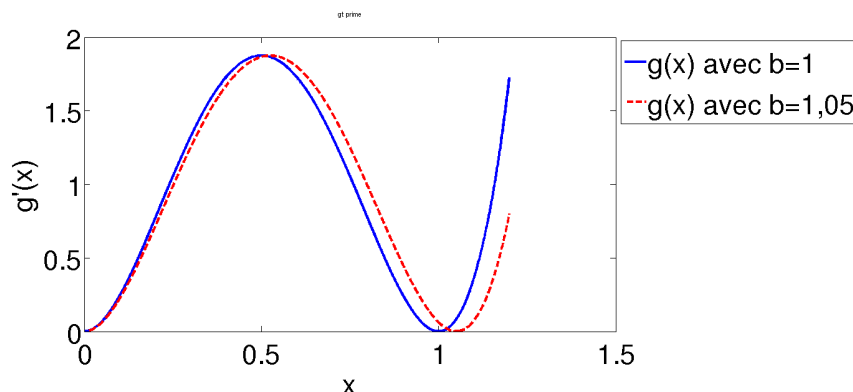


FIG. 2.6 – Courbe de $g'(x)$ en fonction de x

$g'(x)$ avec $\sum_i \phi_i = 1$ et la courbe rouge (pointillés) représente la fonction $\sum_i \phi_i \neq 1$. Nous avons choisi arbitrairement $\sum_i \phi_i = 1,05$ pour illustrer cet exemple.

2.4.2 Incorporation des mécanismes de transport de masse

Le modèle que nous développons doit permettre de décrire l'évolution des morphologies au cours du recuit de synthèse. Comme nous l'avons précisé au cours du chapitre 1, il n'est pas question ici de modéliser toutes les étapes du recuit. Nous nous concentrons sur la seconde étape du processus appelée « dissolution-reprécipitation ». Elle survient lorsque le four a atteint la température de recuit et est à température constante. Elle dure environ 30 minutes. Elle est caractérisée par la dissolution des petits grains et des aspérités et le lissage des surfaces de grains.

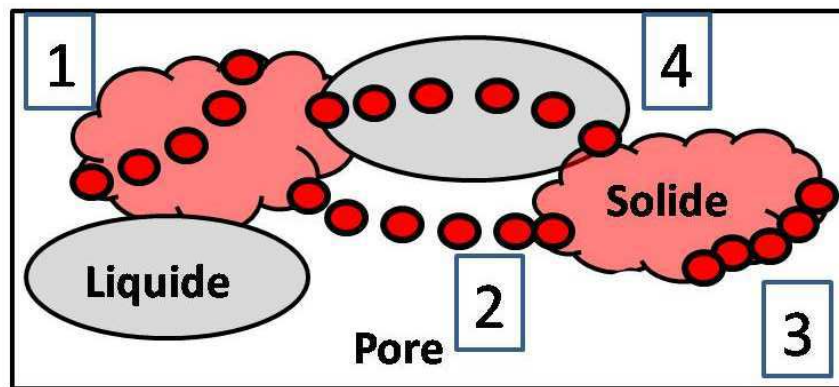


FIG. 2.7 – Représentation schématique des mécanismes de transport de masse 1 : la diffusion en volume, 2 : la diffusion à travers les pores, 3 : la diffusion de surface, 4 : la diffusion à travers le liquide

La « dissolution-reprécipitation » fait intervenir plusieurs types de diffusion (voir chapitre 1) qui sont résumés dans le schéma de la figure 2.7. On distingue la diffusion en volume (1), en surface (3), à travers les pores (2) et à travers le liquide (4). Dans chaque type de diffusion, un atome de solide se détache puis se déplace à travers le milieu considéré pour finalement s'attacher à une autre partie du grain ou même à un autre grain.

De la même manière que la tension électrique est le potentiel pour une charge électrique en mouvement, le potentiel chimique est le potentiel pour le mouvement de matière par diffusion. Si le potentiel chimique dans une région du système est différent de celui

d'une autre région, de la matière est transférée jusqu'à ce que la différence de potentiel soit nulle.

Le flux d'atomes \mathbf{J} est proportionnel au gradient du potentiel chimique $\nabla\mu$ de l'espèce considérée. Pour les atomes A de solide il s'écrit :

$$\mathbf{J}_A = -M_A \nabla\mu_A \quad (2.40)$$

M_A étant la mobilité des atomes de A.

La mobilité M_A^ν des atomes de solide dans le milieu ν (solide, liquide ou vapeur) est proportionnelle au produit du coefficient de diffusion D_A^ν de l'espèce A dans le milieu ν considéré et de sa solubilité :

$$M_A^\nu \approx D_A^\nu \times s_A^\nu. \quad (2.41)$$

Dans une première approximation, nous considérons comme nulle la solubilité du liquide dans la vapeur et dans le solide ($s_B^V = 0$ et $s_B^S = 0$), et donc $M_B^V = 0$ et $M_B^S = 0$.

Pour un atome de solide A, la solubilité d'un atome de solide A dans la vapeur est très faible, mais le coefficient de diffusion est lui très grand. La solubilité d'un atome de solide dans le solide est très grande, cependant, le coefficient de diffusion est très faible. Alors que dans le liquide, les deux valeurs sont intermédiaires. Ainsi, pour les atomes de solide A, on a

$$M_A^L > M_A^V > M_A^S \quad (2.42)$$

Considérons un système comprenant un domaine liquide, un solide et un vapeur. Chaque domaine est représenté par un champ de phase, ainsi : le domaine liquide est représenté par ϕ_L , le domaine solide par ϕ_S et le domaine vapeur, le pore, par ϕ_V . Lorsque l'on se trouve dans un domaine, la variable correspondant vaut 1, les autres valent 0.

La mobilité des atomes de solide s'expriment dans notre modèle comme :

$$M_A = M_A^L \phi_L + M_A^S \phi_S + M_A^V \phi_V. \quad (2.43)$$

Nous pouvons ainsi modéliser différents types de transport de matière dans notre système.

2.5 Présentation du modèle complet

Le système que nous étudions comporte plusieurs phases thermodynamiques différentes. Les propriétés des interfaces ne sont donc pas identiques et notre modèle doit

rendre compte de ce fait. Pour cela, nous avons repris la méthodologie décrite par N. Moelans, que nous avons rappelé dans la section 2.3. Cela consiste à changer les constantes du modèle en fonction des champs de phase. Pour plus de clareté, nous avons noté les constantes avec des lettres majuscules et les fonctions avec des lettres minuscules, et les avons reportées dans le tableau 2.1.

Constantes	Fonctions	Expression
K	$\kappa(\phi)$	$\kappa(\phi) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \kappa_{i,j} \phi_i^2 \phi_j^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \phi_i^2 \phi_j^2}$
H	$h(\phi)$	$h(\phi) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p h_{i,j} \phi_i^2 \phi_j^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \phi_i^2 \phi_j^2}$
γ	$\gamma(\phi)$	$\gamma(\phi) = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \gamma_{i,j} \phi_i^2 \phi_j^2}{\sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \phi_i^2 \phi_j^2}$

TAB. 2.1 – Résumé des fonctions des champs de phase et de leur expression.

On écrit la fonctionnelle d'énergie libre

$$\mathcal{F} = \int dV \left[\frac{1}{2} \kappa(\phi_i) \sum_{i=0}^p |\nabla \phi_i|^2 + h(\phi_i) f(\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_i, \dots, \phi_p) + Q_A u_A g(\phi_S) + Q_B u_B g(\phi_L) \right] \quad (2.44)$$

et la densité d'énergie libre

$$f(\phi) = \sum_{i=1}^p \left(\frac{\phi_i^4}{4} - \frac{\phi_i^2}{2} \right) + \gamma(\phi_i) \sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \phi_i^2 \phi_j^2 + G_2 \sum_{i=1}^p \sum_{j>i}^p \sum_{k>j}^p \phi_i^2 \phi_j^2 \phi_k^2 + \frac{1}{4} \quad (2.45)$$

Les équations d'évolution s'écrivent :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = - \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi} \quad (2.46)$$

Les équations d'évolution du système s'écrivent pour trois variables champ de phase :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \phi_0}{\partial t} &= \nabla \cdot [\kappa(\phi) \nabla \phi_0] - \frac{1}{2} \frac{\partial \kappa}{\partial \phi_0} \sum_{i=0}^2 |\nabla \phi_i|^2 - h(\phi) \frac{\partial f}{\partial \phi_0} - \frac{\partial h}{\partial \phi_0} f \\
\frac{\partial \phi_1}{\partial t} &= \nabla \cdot [\kappa(\phi) \nabla \phi_1] - \frac{1}{2} \frac{\partial \kappa}{\partial \phi_1} \sum_{i=0}^2 |\nabla \phi_i|^2 - h(\phi) \frac{\partial f}{\partial \phi_1} - \frac{\partial h}{\partial \phi_1} f + \lambda_B u_B g'(\phi_1) \\
\frac{\partial \phi_2}{\partial t} &= \nabla \cdot [\kappa(\phi) \nabla \phi_2] - \frac{1}{2} \frac{\partial \kappa}{\partial \phi_2} \sum_{i=0}^2 |\nabla \phi_i|^2 - h(\phi) \frac{\partial f}{\partial \phi_2} - \frac{\partial h}{\partial \phi_2} f + \lambda_A u_A g'(\phi_2) \\
\frac{\partial u_B}{\partial t} &= \nabla \cdot (M_B(\nabla u_B)) - \frac{\partial \phi_1}{\partial t} \\
\frac{\partial u_A}{\partial t} &= \nabla \cdot (M_A(\nabla u_A)) - \frac{\partial \phi_2}{\partial t}
\end{aligned} \tag{2.47}$$

2.6 Méthodes des frontières diffuses

La méthode des frontières diffuses est une technique pour résoudre des équations aux dérivées partielles avec des conditions aux bords qui s'appliquent à une frontière de géométrie compliquée. L'idée est de remplacer l'implémentation explicite des conditions aux bords par un couplage de l'équation originale à un nouveau champ statique qui représente la frontière du domaine. Ce champ ressemble à un champ de phase dans le sens où il varie à travers une interface diffuse avec une épaisseur spécifiée et que la frontière est représentée par une courbe de niveau de ce champ. Cependant, il n'évolue pas avec le temps. On introduit ensuite des termes de couplage entre l'équation originale et le nouveau champ. Le choix de ce couplage permet d'implémenter différents types de conditions aux bords. Cette méthode a été développée par différents auteurs, et les couplages donnant lieu à des conditions aux bords de type Dirichlet ou Neumann sont connus [28].

Dans notre cas, nous souhaitons utiliser cette méthode pour simuler des trijonctions à l'intérieur d'une boîte circulaire avec des conditions de Neumann (gradient nul). Nous définissons donc le champ auxiliaire $w(x, y)$ par

$$w(x, y) = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left(\frac{1}{2} (R - r) \right) \right) \tag{2.48}$$

où r est la coordonnée radiale et R est le rayon du domaine. Les équations du modèle deviennent

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \phi_0}{\partial t} &= \nabla \cdot [w\kappa(\phi)\nabla \phi_0] \frac{1}{w} - \frac{1}{2} \frac{\partial \kappa}{\partial \phi_0} \sum_{i=0}^2 |\nabla \phi_i|^2 - h(\phi) \frac{\partial f}{\partial \phi_0} - \frac{\partial h}{\partial \phi_0} f \\
\frac{\partial \phi_1}{\partial t} &= \nabla \cdot [w\kappa(\phi)\nabla \phi_1] \frac{1}{w} - \frac{1}{2} \frac{\partial \kappa}{\partial \phi_1} \sum_{i=0}^2 |\nabla \phi_i|^2 - h(\phi) \frac{\partial f}{\partial \phi_1} - \frac{\partial h}{\partial \phi_1} f + \lambda_B u_B g'(\phi_1) \\
\frac{\partial \phi_2}{\partial t} &= \nabla \cdot [w\kappa(\phi)\nabla \phi_2] \frac{1}{w} - \frac{1}{2} \frac{\partial \kappa}{\partial \phi_2} \sum_{i=0}^2 |\nabla \phi_i|^2 - h(\phi) \frac{\partial f}{\partial \phi_2} - \frac{\partial h}{\partial \phi_2} f + \lambda_A u_A g'(\phi_2) \\
\frac{\partial u_B}{\partial t} &= M_B \nabla \cdot (w \nabla u_B) \frac{1}{w} - \frac{\partial \phi_1}{\partial t} \\
\frac{\partial u_A}{\partial t} &= M_A \nabla \cdot (w \nabla u_A) \frac{1}{w} - \frac{\partial \phi_2}{\partial t}
\end{aligned} \tag{2.49}$$

2.7 Résolution numérique

Une équation aux dérivées partielles pour la variable champ de phase détermine la loi d'évolution de cette variable. Il existe plusieurs méthodes numériques pour résoudre les équations aux dérivées partielles, comme les différences finies (explicites et implicites), la méthode des éléments finis, méthode des volumes finis ... Nous employons la méthode des différences finies, avec un maillage en deux dimensions uniforme et un pas de temps explicite.

Pour résoudre les équations d'évolution nous avons discrétisé l'espace et le temps suivant des schémas décrits ci-dessous.

Dans l'espace le Laplacien s'écrit :

$$\nabla^2 A(x, y) = \frac{A_{x+1,y} + A_{x-1,y} + A_{x,y+1} + A_{x,y-1} - 4A_{x,y}}{\Delta x^2}. \tag{2.50}$$

On discrétise dans le temps avec le schéma d'Euler explicite

$$A(t + \Delta t) = A(t) + \frac{\partial A}{\partial t} \Delta t, \tag{2.51}$$

avec Δx le pas d'espace et Δt le pas de temps. Nous avons utilisé $\Delta x = 0,5$ et $\Delta t = 0,005$.

2.7.1 Conditions aux bords périodiques

Il est assez commun d'utiliser des conditions aux bords périodiques pour simuler un système infini. L'idée générale de ces conditions, est que si un objet passe à travers le

bord droit, il réapparaîtra par le bord gauche. Plus concrètement, pour implémenter ces conditions, nous définissons des « points fantômes » (*ghost points*). L'utilisation de ce type de points est fréquent dans les simulations physiques pour échanger les données aux frontières et ainsi assurer la continuité des calculs qui nécessitent de connaître les valeurs des points voisins.

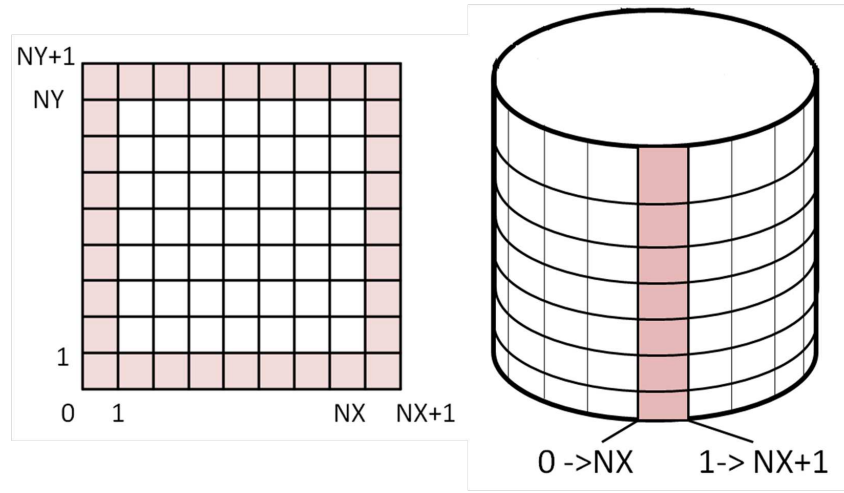


FIG. 2.8 – Représentation schématique des mécanismes de transport de masse 1 : la diffusion en volume, 2 : la diffusion à travers les pores, 3 : la diffusion de surface, 4 : la diffusion à travers le liquide

Dans la figure 2.8, nous avons représenté les points du maillage utilisé (blanc) et les « points fantômes » (rose). Les valeurs des points situés sur la première colonne ($x = 0$) sont copiées sur l'avant dernière colonne ($x = NX$), et les valeurs des points situés sur la deuxième colonne ($x = 1$) sont copiées sur la dernière colonne ($x = NX + 1$). La même procédure est effectuée pour la direction y .

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons décrit dans un premier temps la méthode du champ de phase. C'est une méthode de capture d'interface utilisée pour décrire l'évolution de morphologies. Chaque domaine y est représenté par une variable qui varie entre deux valeurs extrêmes. L'interface entre deux domaines est alors une zone d'une largeur donnée où les variables varient. Chaque système est décrit par une fonctionnelle d'énergie libre. Le système évolue dans le temps de manière à minimiser son énergie libre.

Dans un second temps, nous avons décrit le modèle de N. Moelans qui décrit l'évolution de polycristaux. Dans ce modèle, chaque domaine d'orientation cristalline différente est décrit par une variable champ de phase. L'évolution du système est décrit par une fonctionnelle d'énergie libre qui présente l'avantage de ne pas contraindre mathématiquement la somme des champs et d'inclure la possibilité de prendre en compte la non-uniformité des interfaces. Il a donc servi de base à la construction de notre propre modèle.

A la différence du problème de l'évolution des polycristaux qui n'est constitué que de grains solides, le recuit assisté par liquide comporte des domaines de plusieurs phases thermodynamiques. Dans une troisième partie, il nous a donc fallu adapter le modèle de N. Moelans à notre problème. Pour prendre en compte la thermodynamique du problème, nous avons inclus dans le modèle des variables qui sont des potentiels chimiques adimensionnés. Nous avons également inclus les mécanismes de transport de matière que nous avons décrits au cours du chapitre 1.

Dans une quatrième partie, nous avons étendu notre modèle pour qu'il puisse prendre en compte les propriétés non-uniformes des interfaces, en utilisant la méthode décrite dans les travaux de N. Moelans. Les équations finales du modèle sont également présentées.

Pour étudier plus en détails les points triples (points de rencontre entre trois interfaces), nous avons adapté la méthode des interfaces diffuses, dans une cinquième partie. Enfin, dans une dernière partie, nous avons présenté les schémas de discrétisation en temps et en espace que nous avons utilisé.

Bibliographie

- [1] N. Moelans, B. Blanpain, and P. Wollants. Quantitative analysis of grain boundary properties in a generalized phase field model for grain growth in anisotropic systems. *Physical Review B*, 78, 2008.
- [2] W. J. Boettinger, J. A. Warren, C. Beckermann, and A. Karma. Phase-field simulation of solidification. *Annual Review of Material Research*, 32, 2002.
- [3] I. Steinbach. Phase-field models in materials science. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 17(7), 2009.
- [4] H. Emmerich. Advances of and by phase-field modelling in condensed-matter physics. *Advances in Physics*, 57(1) :1–87, 2008.
- [5] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin. Theory of dynamic critical phenomena. *Reviews of Modern Physics*, 49 :435–479, 1977.
- [6] I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seeßelberg, R. Prieler, G.J. Schmitz, and J.L.L. Rezende. A phase field concept for multiphase systems. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 1996.
- [7] F. Wakai. Modeling and simulation of elementary processes in an ideal sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006.
- [8] M. Asp and J. Agren. Phase-field simulation of sintering and related phenomena - A vacancy diffusion approach. *Acta Materialia*, 54(5) :1241–1248, 2006.
- [9] V. Kumar, Z.Z. Fang, and P.C. Fife. Phase field simulations of grain growth during sintering of two unequal-sized particles. *Materials Science and Engineering A*, 2010.
- [10] Randall M. German, Pavan Suri, and Seong Jin Park. Review : liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*, 44(1) :1–39, 2009.

-
- [11] W.D. Kingery. Densification during sintering in the presence of a liquid phase. 1.Theory. *Journal of Applied Physics*, 30(3) :301–306, 1959.
- [12] L.A. Anestiev and L. Froyen. Model of the primary rearrangement processes at liquid phase sintering and selective laser sintering due to biparticle interactions. *Journal of Applied Physics*, 86(7) :4008–4017, 1999.
- [13] R.B. Heady and J.W. Cahn. An analysis of capillary forces in liquid-phase sintering of spherical particles . *Metallurgical Transactions*, 1(1) :185, 1970.
- [14] YU Wang. Computer modeling and simulation of solid-state sintering : A phase field approach. *Acta Materialia*, 54(4) :953–961, 2006.
- [15] S.M. Lee and S.J.L Kang. Theoretical analysis of liquid-phase sintering : Pore filling theory. *Acta Materialia*, 46(9) :3191–3202, 1998.
- [16] J. Svoboda, H. Riedel, and R. Gaebel. A model for liquid phase sintering. *Acta Materialia*, 44(8) :3215–3226, 1996.
- [17] W. Villanueva, and G. Amberg K. Gronhagen, and J. Agren. Multicomponent and multiphase simulation of liquide-phase sintering. *Computational Materials Science*, 2009.
- [18] *Liquid Phase Sintering*. Plenum Press, 1985.
- [19] F.V. Motta, R.M. Belstra, S. Ribeiro, and S.P. Taguchi. Wetting behaviour of sic ceramics - part i. e2o3/al2o3. *Materials Letter*, 58(22-23) :2805–2809, 2004.
- [20] S.P. Taguchi, F.V. Motta, R.M. Belstra, and S. Ribeiro. Wetting behaviour of SiC ceramics - Part II - Y2O3/Al2O3 and Sm2O3/Al2O3. *Materials Letter*, 58(22-23) :2810–2814, 2004.
- [21] R. Kobayashi and J. A. Warren. Modeling the formation and dynamics of polycrystals in 3D. *Physica A*, 356(1) :127–132, 2005.
- [22] R. Kobayashi, J. A. Warren, and W. C. Carter. A continuum model of grain boundaries. *Physica D*, 140(1-2) :141–150, 2000.
- [23] L. Gránásy, T. Pusztai, and J. A. Warren. Modelling polycrystalline solidification using phase field theory. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(41) :R1205, 2004.

-
- [24] J. A. Warren, R. Kobayashi, A. E. Lobovsky, and W. C. Carter. Extending phase field models of solidification to polycrystalline materials. *Acta Materiala*, 51(20) :6035–6058, 2003.
- [25] D. Fan and L.-Q. Chen. Computer simulation of grain growth using a continuum field model. *Acta Materiala*, 45(2) :611–622, 1997.
- [26] R. Folch and M. Plapp. Quantitative phase-field modeling of two-phase growth. *Phys. Rev. E*, 72, 2005.
- [27] M. Plapp. Unified derivation of phase-field models for alloy solidification from a grand-potential functional. *Physical Review E*, 84, 2011.
- [28] X. Li, J. Lowengrub, A. Raetz, and A. Voigt. Solving PDES in complex geometries : a diffuse domain approach. *Communications in Mathematical Sciences*, 7(1) :81–107, 2009.

Chapitre 3

Application du modèle pour le recuit avec liquide

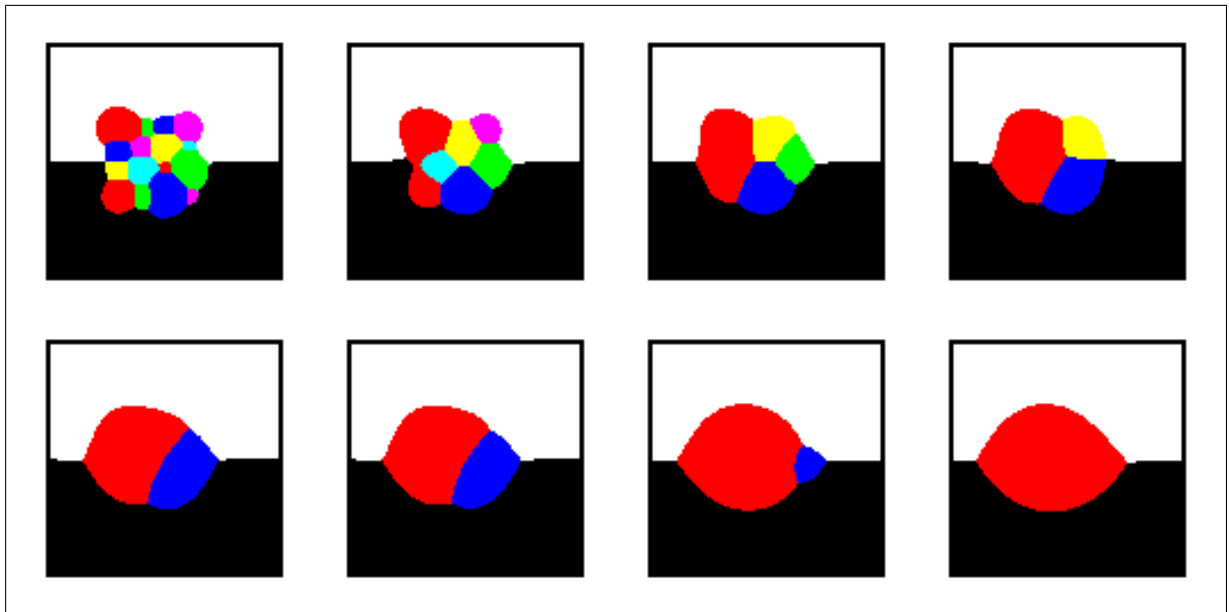


FIG. 3.1 – *Evolution temporelle d'un grain polycristallin(couleurs) immergé dans du liquide (blanc) et de la vapeur (noir).*

La figure 3.1 représente un exemple d'une simulation qui illustre qualitativement que le modèle fonctionne correctement. En effet, nous montrons l'évolution temporelle d'un grain polycristallin immergé dans du liquide et de la vapeur. La première image (état initial) est occupée par un grain solide formé de nombreux domaines d'orientations cristallines différentes, représentée chacune par une couleur. Dès la deuxième image, on remarque que

les domaines les plus petits ont disparu au profit des autres. Il s'agit là d'un phénomène de croissance de grains classique où un grain polycristallin évolue pour former un grain monocristallin. A la fin, le grain n'est d'ailleurs plus composé que d'un unique domaine. D'autre part, on remarque que les quantités de matière sont conservées. En effet le système est fermé. La surface du solide se réarrange pour former une « lentille » en équilibre avec le domaine liquide et le domaine vapeur.

3.1 Effet Gibbs-Thomson

Le but final de notre modèle est de modéliser les reconfigurations de surface des grains lors du recuit avec fondant. Cependant, avant d'utiliser notre modèle sur des systèmes de grandes tailles, il convient de vérifier qu'il reproduit des propriétés simples, notamment l'effet Gibbs-Thomson (voir annexe A pour plus de détails). Pour cela, nous modélisons un domaine circulaire, représenté par une variable champ de phase ϕ_i , inclus dans une matrice, représentée par la variable champ de phase ϕ_j .

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre précédent, l'équilibre entre un domaine solide et un domaine vapeur dépend de la variable u_A . L'équilibre entre un domaine liquide et un domaine vapeur dépend de la variable u_B et l'équilibre entre un domaine liquide et un domaine solide dépend d'une combinaison linéaire de ces deux variables.

Trois configurations différentes ayant la même géométrie sont testées. Leur état initial est reporté dans la figure 3.2. Dans la première géométrie (3.2.a.), un domaine sphérique liquide est inclus dans de la vapeur. La deuxième géométrie (3.2.b.) est constitué d'un domaine sphérique solide inclus dans de la vapeur. Enfin, dans le troisième cas (3.2.c.), un domaine sphérique solide est inclus dans du liquide. Dans un premier temps, les trois tensions de surface sont égales.

Les simulations sont faites dans des boîtes de 50×50 pendant $t = 3500$. Le rayon du disque vaut rayon de $R = 10$. Le temps est exprimé en unité de τ (temps de relaxation du champ de phase) et les longueurs en unité de ℓ (largeur d'interface).

Pour obtenir les images des états initiaux, nous attribuons une couleur à chaque champ. Ainsi, le champ ϕ_0 , qui représente la vapeur, est en noir. Le champ ϕ_1 , qui

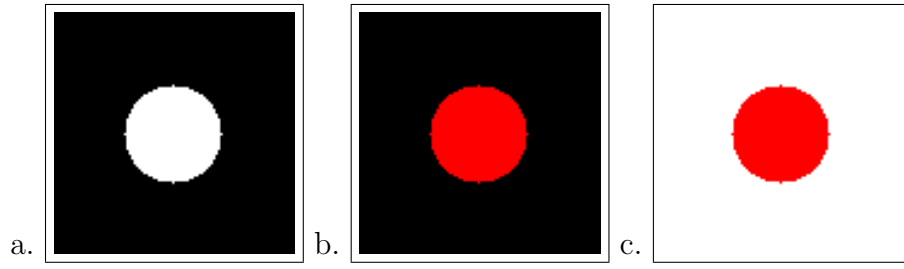


FIG. 3.2 – Images de l'état initial pour différentes configurations. a. un domaine sphérique liquide (blanc) dans de la vapeur (noir). b. un domaine sphérique solide (rouge) dans de la vapeur (noir). c. un domaine sphérique solide (rouge) dans du liquide (blanc).

représente le liquide, est en blanc et le domaine solide, représenté par le champ ϕ_2 est en rouge. Ce code couleur sera appliqué tout au long de ce chapitre.

A chaque point du maillage, les valeurs des champs sont calculées. Afin d'attribuer une couleur à chaque point, on cherche quel champ de phase a la valeur maximale. Cette représentation permet de visualiser rapidement la géométrie. Cependant, comme cette visualisation n'inclut pas de dégradés de couleurs, elle n'indique pas la zone de l'interface. C'est pourquoi, nous présenterons également des courbes des champs de phase en fonction de l'espace dans la suite de ce chapitre.

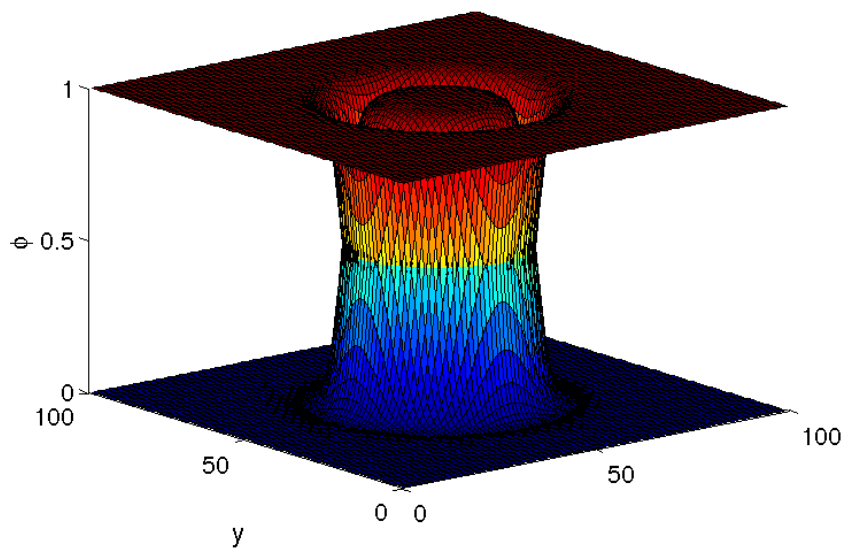


FIG. 3.3 – Champs de phase en fonction de l'espace à l'état final.

Sur la figure 3.3 sont représentées les variables ϕ_i et ϕ_j en fonction des deux directions

de l'espace. Les deux champs de phases se croisent environ à $\phi_i = \phi_j = 0,5$, mais on distingue clairement que l'interface a une certaine largeur. Dans la figure 3.4 sont reportées trois coupes représentant chacune le profil de deux champs de phase en fonction d'une direction de l'espace. La figure 3.4.a. représente le profil des champs représentant les

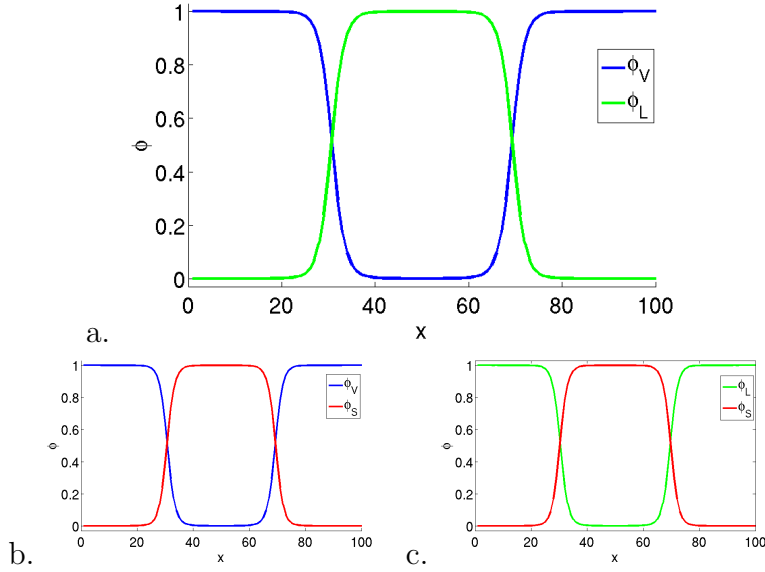


FIG. 3.4 – Profils des champs de phase en fonction de x à $y = 50$ pour un domaine sphérique liquide (ϕ_L vert) dans de la vapeur (ϕ_V noir) a., un domaine sphérique solide (ϕ_S rouge) dans de la vapeur (ϕ_V noir) b., un domaine sphérique solide (ϕ_S rouge) dans du liquide (ϕ_L blanc) c.

domaines vapeur (bleu) et liquide (vert). Le profil des domaines vapeur (bleu) et solide (rouge) est reporté dans la figure 3.4.b., et la figure 3.4 représente le profil des domaines liquide (vert) et solide (rouge). Dans les trois cas, les variables varient entre 0 et 1, et se croisent en $\phi_i = \phi_j = 0,5$. Les champs de phase sont tracés en fonction de x , à $y = 25$. Ces résultats ne sont pas étonnants et montrent uniquement que le code ne produit pas d'erreurs numériques.

Nous cherchons à vérifier la relation $u = \frac{d}{R}$, d étant la longueur capillaire. Cette dernière a la forme $d = \frac{\sigma}{(\Delta\rho)^2 \frac{\partial\mu}{\partial\rho}}$ (voir Annexe A). Nous traçons les champs u_B et u_A pour les trois configurations présentées précédemment.

La première configuration est composée d'un domaine sphérique liquide et d'une matrice vapeur. L'interface entre les deux domaines est contrôlée par le champ u_B que nous

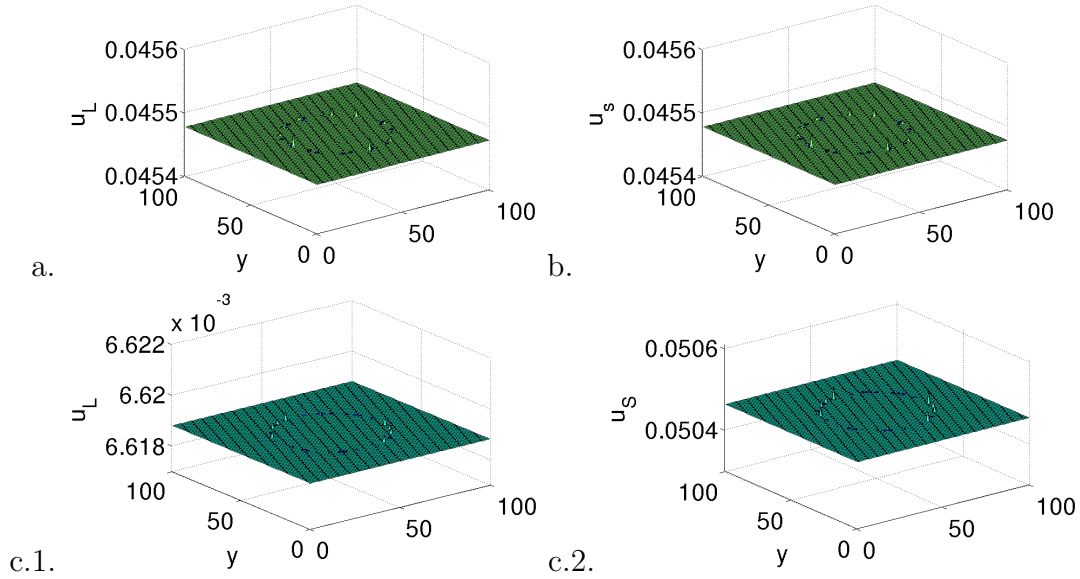


FIG. 3.5 – Champ u en fonction de l'espace pour un domaine sphérique liquide dans de la vapeur a., un domaine sphérique solide dans de la vapeur b., un domaine sphérique solide dans du liquide c.

avons reporté à la figure 3.5.a. Sur la figure 3.5.b. est reporté le champ u_A qui contrôle l'interface solide-vapeur qui est présente dans la deuxième configuration. Nous remarquons que les champs u_B et u_A ont la même valeur dans les deux premiers cas. En effet, les conditions initiales sont semblables et les champs u_B et u_A varient suivant les mêmes équations. La troisième configuration, quant à elle, est composée de liquide et de solide. Or, l'interface liquide-solide est contrôlée par la relation $u_A - u_B$. C'est pourquoi, nous avons reporté le champs u_A et le champ u_B respectivement dans la figure 3.5.c.1. et 3.5.c.2.

A l'aide d'une interpolation des interfaces, d'une part, et de l'interpolation de ces interfaces par des cercles, d'autre part, nous pouvons connaître le rayon final du domaine sphérique. Ces interpolations seront détaillées par la suite. Puisque les trois tensions de surface sont égales et les coefficients du modèle κ , h et γ sont constants, l'expression des tensions de surface devient $\sigma = \frac{\sqrt{2}}{3} = 0,447$ (voir section 2.2 chapitre 2).

Dans la table 3.1, les valeurs des rayons, des tensions de surfaces et des champs u à l'état final sont reportées.

interface	R	u	$R \times u$
VL	9,75	0,0455	0,443
VS	9,75	0,0455	0,443
LS	9,9	0,0439	0,435

TAB. 3.1 – Valeurs numériques du rayon, du champ u et de la tension de surface pour chacune des trois configurations.

Les valeurs des tensions de surface calculées à partir des états finaux des simulations sont très proches de la valeur théorique. Ceci montre que notre modèle permet de reproduire l'effet Gibbs-Thomson.

3.2 Points triples symétriques

Nous choisissons une géométrie simple, proche de celle présentée dans la section précédente. Dans une boîte rectangulaire de dimension 75×50 , nous plaçons trois domaines différents représentés respectivement par les champs de phase ϕ_0 , ϕ_1 et ϕ_2 . Un disque de rayon $R = 10$, placé au centre de la boîte, est représenté par la variable ϕ_1 . Le reste de la boîte est composé d'un domaine représenté par la variable ϕ_0 dans la moitié supérieure et par ϕ_2 dans la moitié inférieure. Dans la figure 3.6, nous avons reporté une image du système à l'état initial. Dans la géométrie que nous utilisons, il y a deux points triples

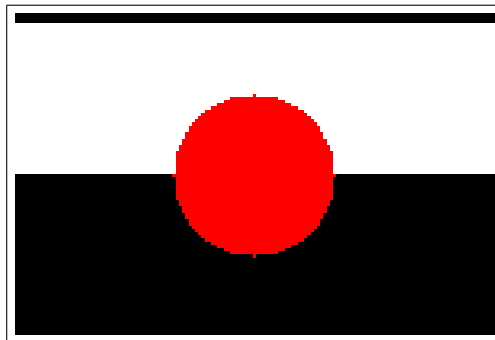


FIG. 3.6 – Image de la géométrie à l'état initial avec un domaine vapeur (noir), liquide (blanc) et solide (rouge).

(points où trois interfaces se rejoignent) : à gauche et à droite du domaine solide. Comme nous appliquons des conditions aux bords périodiques en haut et en bas de la boîte et

que le système est symétrique par rapport à l'axe vertical, les deux points triples ont le même comportement. C'est pourquoi nous présenterons les résultats pour un seul point triple à chaque fois. A un point triple, si les trois tensions de surfaces sont égales, les angles entre les trois frontières valent chacun 120.

Dans la figure 3.7, nous avons représenté l'état final (à $t = 3500$). Le domaine central

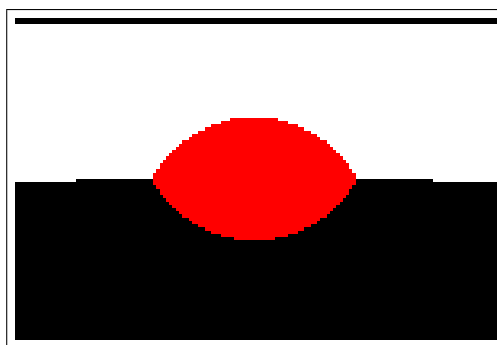


FIG. 3.7 – Image de la géométrie à l'état final dans le cas où les trois tension de surfaces sont égales.

s'est étiré jusqu'à former une lentille. A un point triple, les angles entre par les trois interfaces ont été mesurés et l'angle formé par le domaine solide vaut 124 degrés (la méthode de calcul des angles sera détaillée par la suite). On déduit que notre modèle représente correctement des points triples symétriques.

3.3 Développement d'une méthode pour mesurer les angles

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la somme des champs de phase n'est pas contrainte dans le modèle que nous utilisons. Ainsi, l'interface entre deux domaines i et j ne peut pas être systématiquement simplifiée comme étant la ligne d'isovaleurs pour laquelle $\phi_i = \phi_j = 0,5$. De plus, pour caractériser les propriétés des interfaces, nous raisonnons souvent à l'aide des angles formés par les interfaces à un point triple. Nous présenterons dans une première partie l'interpolation des frontières, puis une méthode de calcul pour ces angles.

Afin d'interpoler la frontière entre deux domaines représentés respectivement par les

champs de phase ϕ_i et ϕ_j , on cherche les points (x, y) pour lesquels $f(x, y) = 0$, avec la fonction qui s'exprime comme :

$$f(x, y) = \phi_j(x, y) - \phi_i(x, y). \quad (3.1)$$

Pour cela, on cherche les points de coordonnées (x, y) et $(x, y + 1)$, tels que

$$f(x, y + 1) \times f(x, y) < 0, \quad (3.2)$$

entre lesquels se trouve la frontière, à une abscisse donnée. Puis nous interpolons les points de $f(x, y - 4)$ à $f(x, y + 5)$ par un un polynôme de degré 10. Enfin, nous déduisons une valeur de l'ordonnée de la frontière $y_{frontière}$, telle que $y < y_{frontière} < y + 1$. Ce traitement est répété pour toutes les abscisses et pour toutes les frontières. Nous avons présenté la démarche pour interpoler les ordonnées mais elle a été également appliquée pour interpoler les abscisses.

Dans la figure 3.8, nous avons représenté les frontières entre les domaines solide, liquide et vapeur de la géométrie finale présentée à la section précédente (voir figure 3.7).

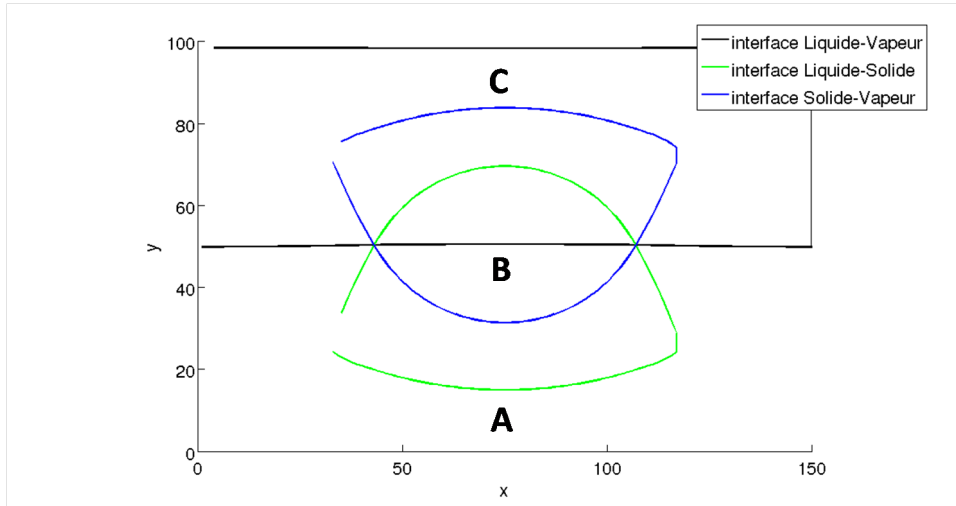


FIG. 3.8 – Frontières interpolées entre les domaines liquide et vapeur (noir), liquide et solide (vert), et solide et vapeur (bleu).

La frontière liquide-vapeur est représentée en noir, la frontière solide-liquide en vert et la frontière liquide-vapeur en bleu. On retrouve l'interface plate entre les domaines liquide et vapeur en $y = 98$, et à $y = 50$ à gauche et à droite de la lentille centrale. Or, on remarque que pour $y = 50$, l'interface plate continue à l'intérieur du domaine

central solide. Elle correspond effectivement au croisement des deux champs de phase représentant les domaines liquide et vapeur, mais à des valeurs proches de 0. Les frontières liquide-solide au milieu du vapeur et solide-vapeur au milieu du domaine liquide sont également représentées. Pour plus de clarté, nous traçons, sur la figure 3.9, les champs de phase en fonction de y , à $x = 75$.

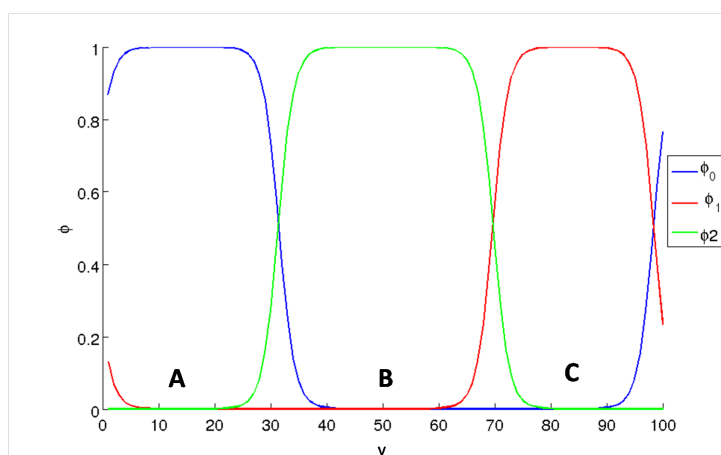


FIG. 3.9 – Profil des champs de phase en fonction de y , à $x = 75$.

Les points A, B et C représentent les croisements des champs de phase proches de 0. La méthode utilisée pour interpoler les frontières étant très précise, toutes les interfaces sont tracées, y compris celles qui ne représentent pas des frontières physiques entre domaines.

Dans un second temps, nous approximations les frontières du domaine central par deux arcs de cercle. En effet, puisque, à l'équilibre, les champs u sont constants, l'équation de Gibbs-Thomson prédit une courbure uniforme. Pour cela, nous choisissons trois points de la frontière autour du point le plus bas (pour la frontière solide-vapeur), et trois points autour du point le plus haut (pour la frontière liquide-solide). Les rayons et les centres de deux cercles sont déduits de ces points.

Sur la figure 3.10, nous avons représenté les frontières entre les domaines, ainsi que les cercles d'interpolation : la frontière solide-liquide est approximée par le cercle bleu et la frontière liquide-vapeur par le cercle rose.

Les angles de contact seront calculés entre le point d'intersection des cercles d'interpolation et les deux points des cercles représentés sur la figure 3.11. Dans certains cas, la lentille est très déformée au point triple et les cercles d'interpolation ne se superposent

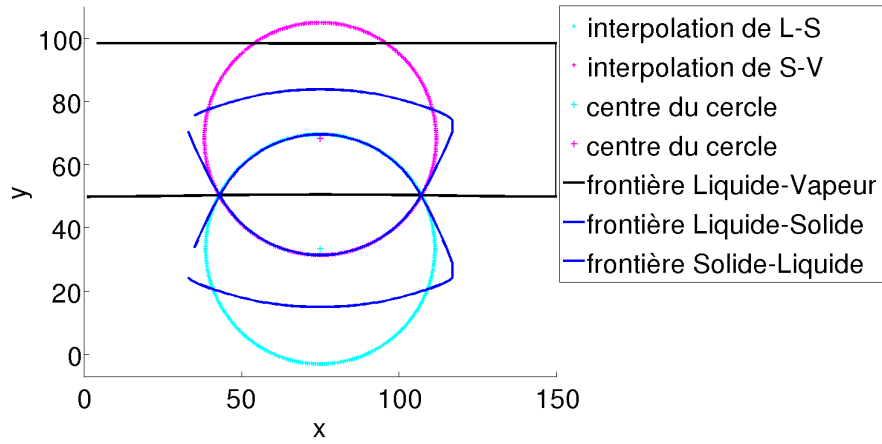


FIG. 3.10 – Frontières interpolées (bleu) entre les domaines et cercles d'interpolation.

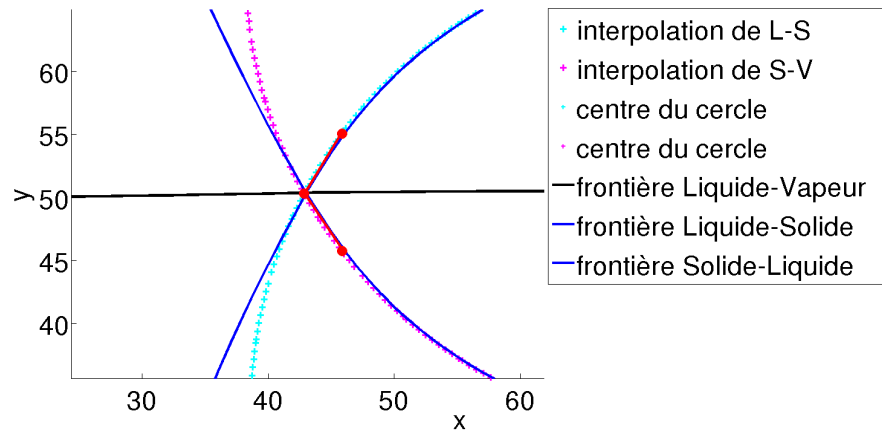


FIG. 3.11 – Frontières interpolées (bleu), cercles d'interpolation dans le cas d'une lentille allongée et points utilisés pour calculer les angles de contact (points rouge).

pas aux frontières, comme nous pouvons l'observer sur la figure 3.12.a. Nous calculons alors les angles à partir du point triple (point de croisement des frontières interpolées)

Sur la figure 3.12.b, nous avons représenté le point triple (vert). Pour calculer l'angle de contact, nous pouvons choisir plusieurs couples de points que nous avons représentés par des couleurs différentes. Le premier couple de points (vert) est très proche du point triple. Cette zone est la plus déformée, et les points forment un petit angle. Le deuxième jeu de points (bleu) est à une distance intermédiaire, et le troisième jeu de points (rouge) n'est plus représentatif de la zone déformée.

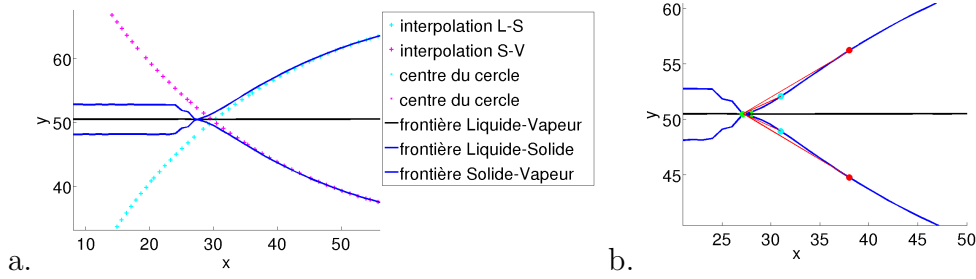


FIG. 3.12 – *a. Frontières interpolées (bleu) et cercles d'interpolation. b. Frontières interpolées et points utilisés pour calculer les angles de contact en les domaines.*

3.4 Relation entre tension de surface et angle point triple

Au cours du chapitre précédent, nous avons vu qu'il est possible d'attribuer des valeurs à $\kappa_{i,j}$, $h_{i,j}$, et $\gamma_{i,j}$ pour caractériser l'interface entre les domaines i et j . Ainsi, chaque interface peut avoir des propriétés spécifiques, notamment la tension de surface ($\sigma_{i,j}$) et la largeur d'interface ($\ell_{i,j}$).

Au niveau d'un point triple, les tensions de surface qui se rencontrent doivent s'équilibrer. La figure 3.13 est une représentation schématique d'un point triple entre trois domaines i , j , k .

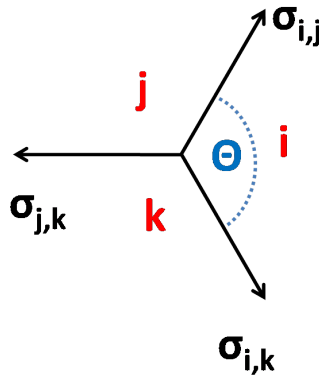


FIG. 3.13 – *Représentation schématique d'un point triple entre des domaines i , j , k .*

Si $\sigma_{i,j} = \sigma_{i,k}$ alors

$$\sigma_{j,k} = 2\sigma_{i,j} \cos(\theta/2). \quad (3.3)$$

Cette relation permet de fixer la valeur de l'angle θ à partir des valeurs des tensions de

surface.

3.5 Importance de l'approche variationnelle

Puisque κ , h et γ sont des fonctions des variables de champ de phase, dans une approche entièrement variationnelle, la contribution du terme de gradient dans $\partial\mathcal{F}/\partial\phi_i$ doit être calculée comme

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i} \int_V \left[\frac{\kappa}{2} \sum_{j=0}^p |\nabla\phi_j|^2 \right] dV = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\kappa}{\partial\phi_i} \right) \sum_{j=1}^p (\nabla\phi_j)^2 - \nabla \cdot (\kappa \nabla\phi_i), \quad (3.4)$$

et la contribution de la variable h et de la densité d'énergie libre s'écrit

$$\frac{\delta}{\delta\phi_i} \int_V [-hf(\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_i, \phi_p)] dV = -h \frac{\partial f}{\partial\phi_i} - f \frac{\partial h}{\partial\phi_i}. \quad (3.5)$$

Or, la variable γ est présente dans la densité d'énergie libre f . Dans une approche complètement variationnelle, le terme $\frac{\partial f}{\partial\phi_i}$ s'écrit

$$\frac{\partial f}{\partial\phi_i} = \sum_{i=0}^p (\phi_i^3 - \phi_i) + 2\gamma\phi_i \sum_j^p \phi_j^2 + \frac{\partial\gamma}{\partial\phi_i} \sum_{i=0}^p \sum_{j>i}^p \phi_i^2 \phi_j^2 + 2G_2\phi_i \sum_{j>i}^p \sum_{k>j}^p \phi_j^2 \phi_k^2. \quad (3.6)$$

A partir de la géométrie décrite précédemment (voir figure 3.6), nous augmentons la valeur de la tension de surface de l'interface liquide-vapeur en imposant les valeurs des paramètres du modèle reportés dans la table 3.2.

cas	κ_{VL}	h_{VL}	γ_{VL}	σ_{VL}	ℓ_{VL}
a	1,901	1	8,6	0,9276	2,8282
b	1,97	1,97	1,5	0,9276	2,8282

TAB. 3.2 – Valeurs numériques des paramètres du modèle appliqués.

Nous comparons, tout d'abord, dans la figure 3.14, les résultats obtenus en imposant $\partial\gamma/\partial\phi = 0$ dans l'équation 3.6 (gauche) et ceux obtenus avec une approche complètement variationnelle (droite).

Aucune grande différence n'est observée entre les deux cas. Nous en déduisons que le rôle de ce terme est négligeable.

Maintenant, nous nous intéressons au rôle joué par les termes $\partial\kappa/\partial\phi$ et $\partial h/\partial\phi$. Pour cela, nous utilisons les paramètres décrits dans la table 3.2. Dans la figure 3.15, nous avons

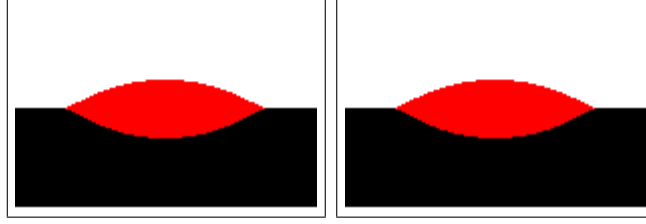


FIG. 3.14 – État final avec les paramètres du cas a, avec $\partial\gamma/\partial\phi = 0$ (gauche) et avec une approche complètement variationnelle (droite).

représenté l'image de l'état final en imposant $\partial h/\partial\phi = 0$ dans l'équation 5.16 (gauche), $\partial\kappa/\partial\phi = 0$ dans l'équation 5.11 (milieu) et en utilisant une approche complètement variationnelle (droite).

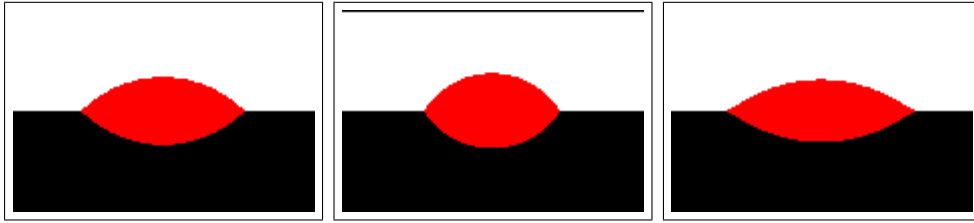


FIG. 3.15 – État final avec les paramètres du cas b, avec $\partial h/\partial\phi = 0$ (gauche), $\partial\kappa/\partial\phi = 0$ (milieu) et avec une approche complètement variationnelle (droite).

Lorsque les variation de h et de κ sont négligées, il semblerait que la relaxation du système soit bloquée. Il apparaît donc qu'il est nécessaire d'utiliser une approche complètement variationnelle, ce que nous ferons dans la suite de ce chapitre.

3.6 Validation de l'utilisation du terme ternaire

Au cours du chapitre précédent, nous avons explicité l'équation finale. Nous reviendrons, dans cette section, sur le rôle du terme $G_2\phi_i^2\phi_j^2\phi_k^2$ que nous avons ajouté dans la densité d'énergie libre, et qui n'est pas présent dans le modèle original de Moelans.

A partir de la géométrie initiale décrite précédemment (voir figure 3.6), la tension de surface de l'interface liquide-vapeur a été augmentée de la même manière que dans le cas a. de la section précédente (voir table 3.2). Sur la figure 3.16, sont reportées les images de l'état final en imposant $G_2 = 0$, $G_2 = 10$, $G_2 = 100$ et $G_2 = 1000$.

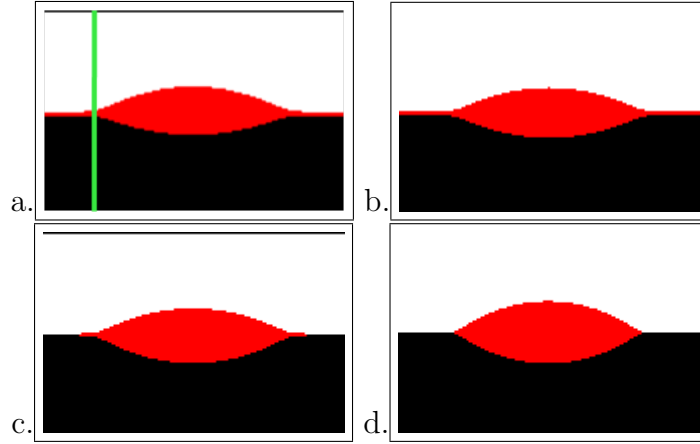


FIG. 3.16 – *État final pour $G_2 = 0$ (a), $G_2 = 10$ (b), $G_2 = 100$ (c) et $G_2 = 1000$ (d) contenant un domaine solide (rouge), un domaine liquide (blanc) et un domaine vapeur (noir).*

Tant que le terme G_2 est inférieur à 1000, la phase solide est présente à l'interface liquide-vapeur sous la forme d'un film mince. La tension de surface de l'interface liquide-vapeur est bien plus forte que celle des interfaces solide-liquide et solide-vapeur. La présence du film de solide le long de l'interface plate liquide-vapeur permet d'éliminer l'interface liquide-vapeur et de la remplacer par deux interfaces (solide-liquide et solide-vapeur). Cependant la présence de cette phase n'a pas de sens physique et doit être éliminée.

Pour cela, nous proposons d'ajouter un terme (dans la fonctionnelle d'énergie libre) pénalisant l'apparition d'une troisième phase là où il ne devrait y en avoir que deux. Plus précisément, nous ajoutons le terme $G_2 \phi_i^2 \phi_j^2 \phi_k^2$, qui peut être compris comme étant l'énergie du point triple. En faisant intervenir le produit de trois champs de phase, ce terme s'annule dans les domaines et est non-nul lorsque trois champs de phase sont non nuls à la fois. On retrouve cette situation au niveau du point triple, mais également à l'interface entre deux domaines si une phase parasite est présente. Dans ce cas, cette contribution positive dans la fonctionnelle d'énergie libre est pénalisante et tend donc à éliminer la phase parasite. On pourrait penser que ce terme empêche la présence de points triples, il n'en est rien. En effet, la topologie du système est telle que la présence de points de rencontre entre les trois domaines est inévitable.

Pour observer plus en détails les champs de phase à l'interface, nous avons tracé, dans la figure 3.17, le profil des champs de phase en fonction de y à $x = 25$, c'est à dire, le long de la ligne verte représentée sur la figure 3.16.a.

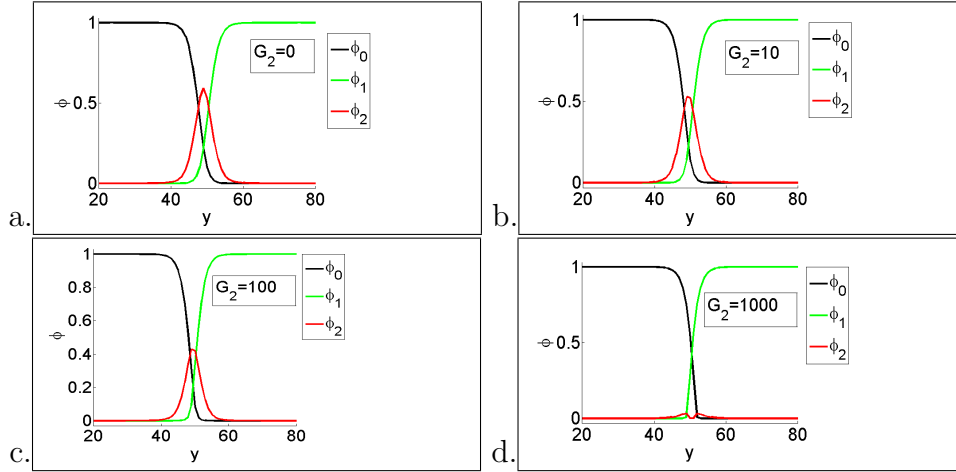


FIG. 3.17 – État final pour $G_2 = 0$ (a), $G_2 = 10$ (b), $G_2 = 100$ (c) et $G_2 = 1000$ (d) contenant un domaine solide (rouge), un domaine liquide (blanc) et un domaine vapeur (noir).

Un abaissement quasi complet de la phase parasite pour $G_2 = 1000$ est observé. En effet, au centre de l'interface $\phi_2 = 2 \times 10^{-3}$. Cependant, cette phase vaut 0,03 juste à côté. Ce qui indique que le terme ajouté ne diminue la phase parasite qu'au niveau du centre de l'interface. Toutefois nous ne considérons pas cet effet comme un problème.

3.7 Méthode des frontières diffuses

Pour étudier plus en détail les points triples, nous appliquons la méthode des frontières diffuses qui a été présentée au cours du chapitre précédent. Cette méthode permet de calculer l'évolution des champs de phase dans une géométrie circulaire. En prenant des conditions aux bords de Neumann (les dérivées des champs de phase sont nulles aux bords), les champs de phase n'évoluent qu'à l'intérieur du disque dont le contour est tracé en vert dans figure 3.18 et sont perpendiculaires au bords. De plus, utiliser cette méthode permet de s'affranchir de l'effet Gibbs-Thomson en étudiant l'évolution d'interfaces non-courbées.

La figure 3.18 représente la boîte de simulation carrée de dimension 75×75 . Nous l'avons divisée en trois domaines représentés chacun par un champ de phase. Le disque dans lequel les champs de phase évoluent est de rayon $R = 32,5$. En utilisant cette

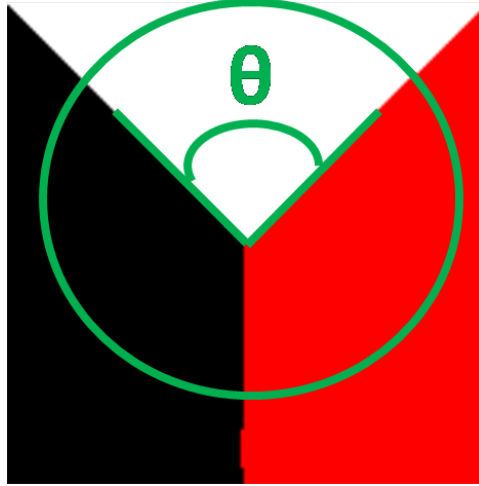


FIG. 3.18 – Géométrie utilisée contenant trois domaines : solide (rouge), liquide (blanc), vapeur (noir). Le cercle vert délimite la zone dans laquelle les champs de phase évoluent.

géométrie, nous essayons de faire varier la valeur de l'angle θ entre 100 et 20 degrés. Dans la table 3.3 sont reportées les valeurs des constantes κ_{VS} et h_{VS} qui ont été appliquées

θ	100	90	80	70	60	50	40	30	20
$\kappa_{VS} = h_{VS}$	1,286	1,414	1,532	1,638	1,732	1,813	1,88	1,932	1,97

TAB. 3.3 – Valeurs numériques des paramètres appliqués pour obtenir les angles θ .

Dans les figures 3.19, sont reportées les images de l'état initial (gauche) et de l'état final (droite), c'est à dire après $t = 1000$, pour des systèmes où la tension de surface de l'interface solide-vapeur a été modifiée à l'aide des paramètres du modèle dont les valeurs sont regroupées dans la table 3.3.

A l'état initial, les domaines sont disposés de manière à former l'angle θ désiré et les coefficients κ_{VS} et h_{VS} appliqués sont ceux pour lesquels l'angle θ est attendu. Ainsi, le système est directement dans sa position d'équilibre. Pour des angles attendus supérieurs à 40° , le système n'évolue presque pas, comme prévu. Mais pour des angles inférieurs à 40° , les interfaces deviennent courbées, le domaine liquide tend à disparaître et l'angle

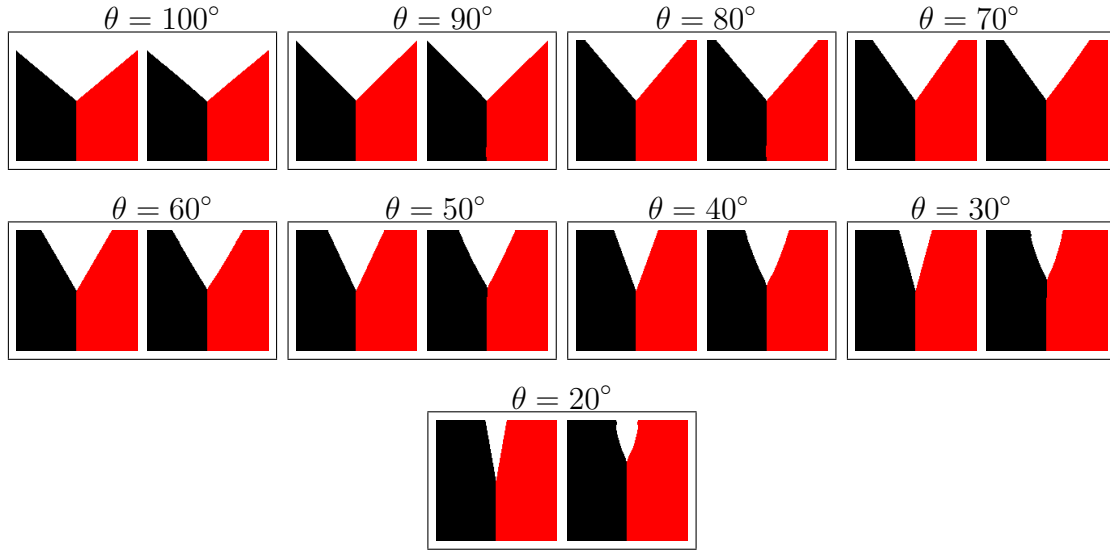


FIG. 3.19 – État initial et état final pour un système où l'angle attendu vaut θ .

n'est pas stable. Cette tendance peut également être observée sur la figure 3.20 où nous avons reporté les valeurs des angles attendus (rouge) et mesurés (bleu).

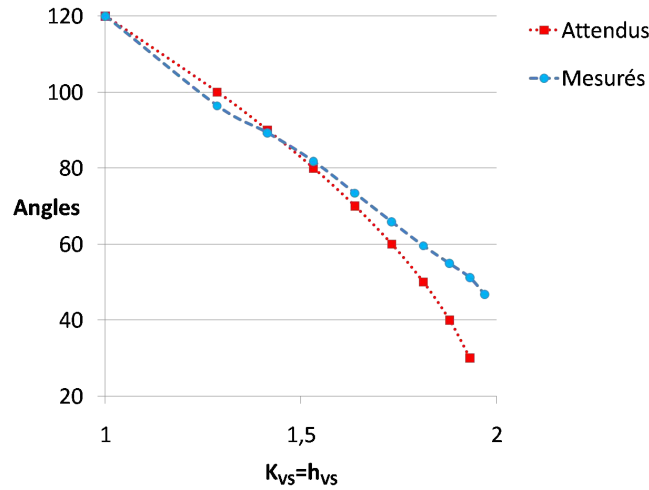


FIG. 3.20 – Valeurs des angles attendus et mesurés en fonction des paramètres du modèle appliqués.

Sur la figure 3.21, nous avons représenté pour les frontières interpolées (rouge), deux courbes d'isovaleurs, une pour laquelle $\phi_0 = \phi_2 = 0,01$ (bleu) et l'autre pour laquelle $\phi_0 = \phi_2 = 0,99$ (marron), pour un angle attendu de 100° (gauche) et de 20° (droite). Les interfaces, qui ont une largeur donnée, se situent entre les courbes d'isovaleurs.

Lorsque l'angle est grand, le point triple peut être représenté par une zone de petite

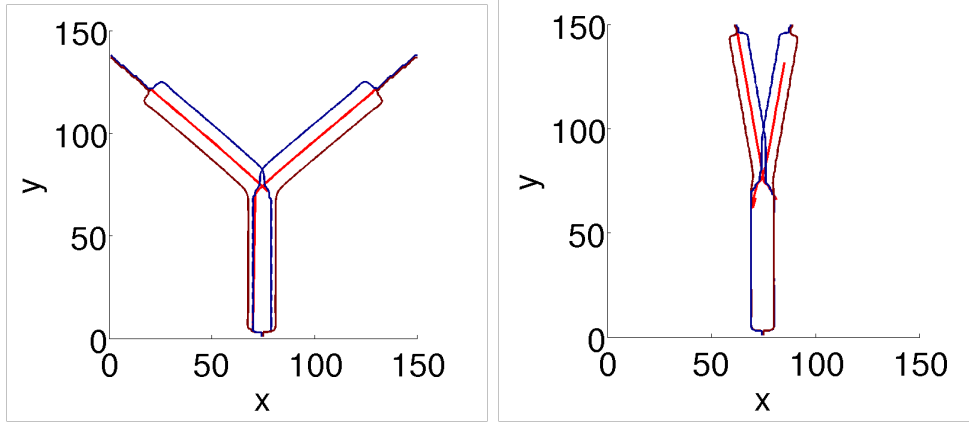


FIG. 3.21 – Frontières interpolées (rouge) et courbes d'isovaleurs pour $\phi_0 = \phi_2 = 0,01$ (bleu) et pour $\phi_0 = \phi_2 = 0,99$, pour un angle attendu de 100° (gauche) et 20° (droite) entre les domaines vapeur, liquide et solide représenté respectivement par ϕ_0 , ϕ_1 et ϕ_2 .

taille. Au contraire, lorsque l'angle est petit, la zone qui représente le point triple est plus étendue. Il est possible que la présence d'une zone étendue où trois champs de phase sont non-nuls soit instable à cause des termes qui pénalisent justement cette configuration. D'ailleurs, dans l'image de l'état final dans le cas où l'angle attendu vaut 20° , on observe un élargissement de l'angle. Ces images permettent d'entrevoir les limites de notre modèle. En effet, il ne semble pas possible de modéliser des angles de contact inférieurs à 40° . D'ailleurs une autre équipe utilisant un modèle différent arrive au même constat [1].

3.8 Discussion sur le transport

Le modèle que nous avons développé au cours du chapitre précédent permet de modéliser le transport de matière de façon simple. La mobilité atomique des atomes de A M_A s'exprime comme

$$M_A = M_A^L \phi_L + M_A^S \phi_S + M_A^V \phi_V, \quad (3.7)$$

et celle des atomes B s'exprime

$$M_B = M_B^L \phi_L. \quad (3.8)$$

M_A^ν et M_B^ν étant respectivement la mobilité des atomes A dans la phase ν (solide, liquide ou vapeur) et la mobilité des atomes B dans la phase ν . Nous considérons que les mobilités atomiques des atomes A et B sont égales dans le solide, et posons $M_A^L = M_B^L$.

Pour tester le rôle des mobilités atomiques dans les phases thermodynamiques, nous avons appliqué les paramètres regroupés dans la table 3.4.

cas	M^L	M^S	M^V
a	0,001	1	1
b	1	0,001	1
c	1	1	0,001
d	1	0,001	0,001

TAB. 3.4 – *Valeurs numériques des paramètres du modèle appliqués.*

Nous utilisons une géométrie constituée de deux triangles rouges représentant le solide, et d'un domaine circulaire blanc de rayon 10 de liquide. Le reste de la boîte, de dimension 90×75 , est occupé par de la vapeur en noir. Dans un premier temps, nous appliquons les mêmes tensions de surface pour les trois interfaces. Les images de la figure 3.22 représentent l'évolution dans le temps du système avec plusieurs jeux de paramètres regroupés dans le tableau 3.4.

La mobilité atomique semble jouer un rôle sur la vitesse du processus, mais assez peu sur le résultat final, à part dans le cas où seule la mobilité dans le liquide est active. Puisque les tensions de surface sont égales, l'état d'équilibre du système consiste en un domaine central sphérique de liquide immergé dans des domaines solide et vapeur, avec des angles de contact égaux. Nous avons rencontré ce type de géométrie au cours de ce chapitre, en particulier à la section 3.2. Lorsque la mobilité atomique est freinée dans une phase, elle est active dans les autres. Étant donné que les tensions de surface sont égales, il n'y a donc aucune raison, pour que le système n'atteignent pas son état d'équilibre car d'un point de vue physique, elles sont toutes identiques. Dans une telle configuration, les irrégularités de surface, représentées par les triangles rouges, ne peuvent être complètement lissées.

Nous appliquons à présent les mêmes paramètres précédemment (voir table 3.4), mais avec une tension de surface de l'interface solide-vapeur plus élevée que les autres tensions de surface. De cette manière, l'angle de contact du liquide sur le solide est plus faible. Cette configuration est la plus physique. Pour comparer, nous avons également reporté dans la figure 3.23 l'évolution temporelle d'un système où la tension de surface modifiée est celle de l'interface liquide-solide.

En observant les images de la figure 3.23, nous observons clairement que la mobilité atomique dans le liquide joue un rôle primordial. On observe la progression de la phase liquide grâce à son faible angle de contact. Le liquide peut ainsi s'étendre sur le solide et établir une connexion entre les deux pics de solide. Les atomes de solide peuvent alors diffuser à travers le domaine liquide pour homogénéiser la géométrie de la phase solide. Lorsque la mobilité est limitée à la fois dans le liquide et dans la vapeur, la géométrie finale est assez semblable. C'est sûrement parce que la diffusion des atomes se fait essentiellement à travers le liquide. En effet, il s'agit du chemin le plus court.



FIG. 3.22 – *Evolution temporelle avec $\sigma_{VL} = \sigma_{VS} = \sigma_{LS}$ et différents paramètres (voir table 3.4) pour défavoriser la diffusion de matière dans le liquide (a), dans le solide (b), dans la vapeur (c) et dans le solide et la vapeur à la fois (d).*

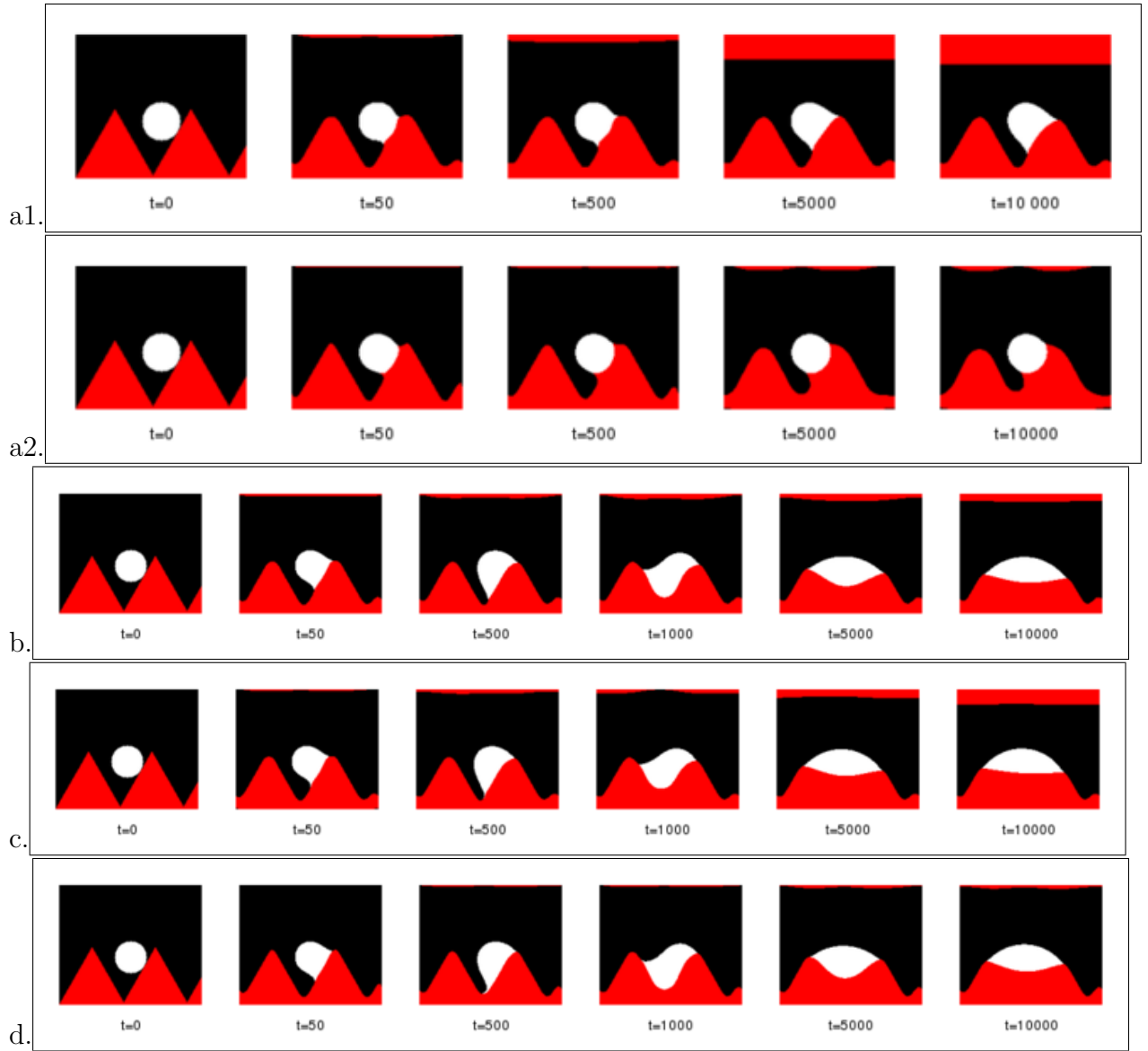


FIG. 3.23 – Evolution temporelle avec différents paramètres (voir table 3.4) pour défavoriser la diffusion de matière dans le liquide (a), dans le solide (b), dans la vapeur (c) et dans le solide et la vapeur à la fois (d) et avec $\sigma_{VS} > \sigma_{VL}$ $\sigma_{VL} = \sigma_{LS}$ (a1,b,c,d) et $\sigma_{LS} > \sigma_{VL}$ $\sigma_{LS} = \sigma_{SL}$ (a2).

3.9 Résultats préliminaires sur des géométries plus grandes

Nous avons utilisé une géométrie beaucoup plus grande que toutes celles présentées précédemment (150×150), ce qui implique également des temps de calcul beaucoup plus longs. Nous considérons plusieurs domaines solides (rouge) et plusieurs domaines liquides (blanc) plongés dans de la vapeur.

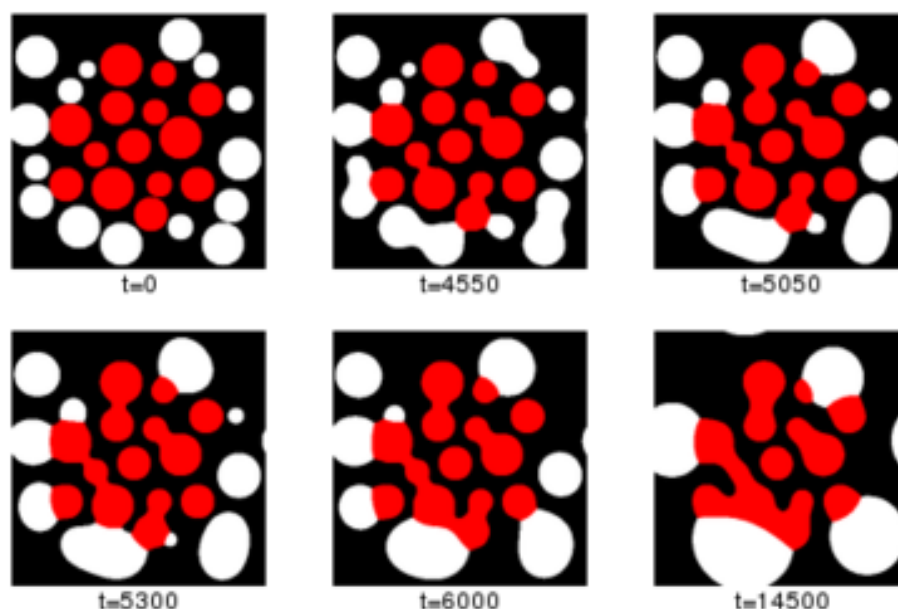


FIG. 3.24 – *Evolution temporelle avec des mobilités atomiques égales dans les trois phases et des tensions de surface égales*

Dans un premier temps, les tensions de surface entre les trois phases thermodynamiques sont égales, ce qui implique qu'à l'état d'équilibre, l'angle de contact est de 120° . Dans un second temps, la tension de surface de l'interface solide-vapeur est fortement augmentée par rapport aux deux autres. Ainsi, l'angle de contact attendu est de 20° . Dans les deux cas, les mobilités atomiques dans le liquide, la vapeur et le solide sont prises égales 1. Dans ce cas, la diffusion de matière n'est pas favorisée dans une phase ou dans une autre.

L'évolution temporelle des deux systèmes est assez différente. En effet, l'aspect général de la géométrie change considérablement entre $t = 0$ et $t = 4000$ dans la seconde série

d'images, tandis qu'entre $t = 0$ et $t = 4550$ dans la première série d'images, la géométrie ne change pas autant. Ces différences sont certainement dû au fait qu'avec un angle de contact faible, le liquide s'étend beaucoup plus rapidement formant ainsi des « ponts de liquide ».

Dans la première série d'images, les domaines proches les uns des autres se connectent et les interfaces sont lissées par minimisation de la courbure.

Dans la seconde série d'images, on voit que le liquide permet de connecter des domaines solides entre eux (bas). La mobilité atomique étant active dans le liquide, on remarque par exemple que le domaine solide isolé dans un domaine liquide (gauche) disparaît, mais que l'assemblage de domaines solides (milieu) se lisse.

Les deux états finaux sont très différents. Dans le premier cas, nous pouvons observer que les angles entre les trois domaines sont égaux (coin bas gauche), tandis que dans le second cas, le liquide semble envelopper le domaine solide.

Nous remarquons que le domaine placé exactement au centre du domaine est assez isolé des autres domaines d'une part et est dans une géométrie d'équilibre (disque) d'autre part, c'est donc le seul domaine qui n'évolue pas du tout dans les deux cas.

Il semblerait que la valeur de l'angle de contact permette au liquide de pénétrer l'assemblage en « passant » par les canaux de vapeur (pores). Ainsi, il arrive à connecter entre eux les domaines solides et à les lisser.

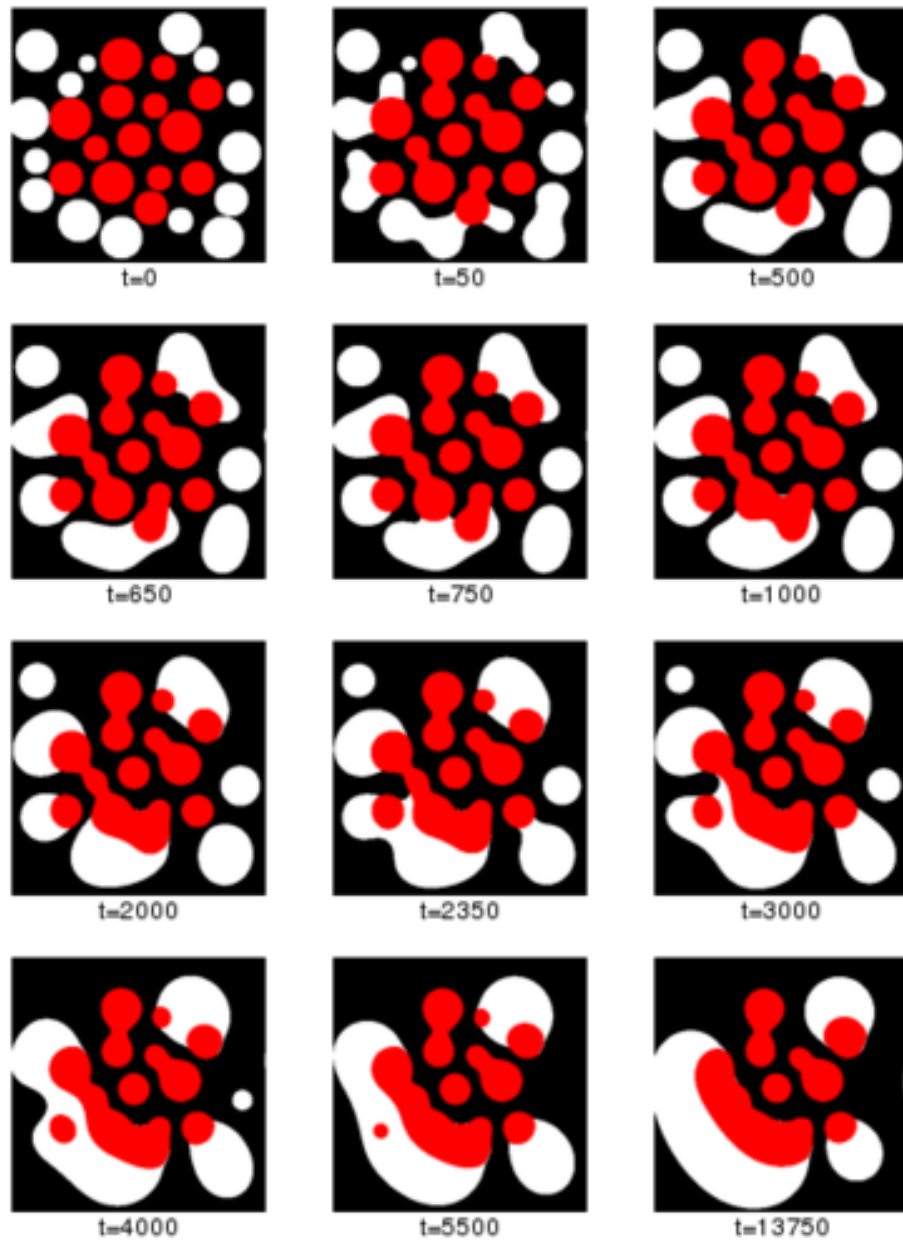


FIG. 3.25 – *Evolution temporelle avec des mobilités atomiques égales dans les trois phases et une tension de surface de l'interface solide-vapeur supérieure à celles de l'interface solide-liquide et de l'interface liquide-vapeur.*

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons validé le modèle mis en place au cours du chapitre précédent, à l'aide de géométries simples.

Nous avons montré que la formulation utilisée pour prendre en compte la présence de différentes phases thermodynamiques permettait de reproduire l'effet Gibbs-Thomson. Après avoir présenté la géométrie utilisée régulièrement dans ce chapitre, nous avons introduit la méthode utilisée pour interpoler les interfaces et mesurer les angles de contact. Pour faire varier les tensions de surface, nous avons repris la méthode de Moelans en utilisant, non plus des constantes, mais des fonctions du champ de phase. Or, il apparaît que dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser une approche complètement variationnelle. Puis, nous avons montré par des exemples simples que la mise en place du terme ternaire permet de neutraliser l'apparition d'une troisième phase parasite à l'interface entre deux domaines. En appliquant la méthode des frontières diffuses à notre modèle, nous observons qu'il est difficile de modéliser des angles inférieurs à 30° , ce qui semble être en accord avec la littérature. Pour étudier les mécanismes de transport de matière, nous avons utilisé une géométrie reproduisant de façon schématique deux irrégularités de surface et avons observé leur aplanissement lorsque la diffusion dans le liquide n'est pas défavorisée, suggérant qu'elle joue un rôle moteur dans ce type de processus. Enfin, nous avons montré des résultats obtenus sur des boîtes de simulations plus grandes, incluant plusieurs domaines liquide et plusieurs domaines solides. Il apparaît que l'angle de contact est un paramètre essentiel pour la reconfiguration de surface. En conclusion, nous pouvons dire que le modèle mis en place, ainsi que sa validation sur des géométries simples permet de mettre en lumière quelques tendances quant aux paramètres utiles à contrôler pour modéliser les reconfigurations de surfaces de grains lors du recuit de synthèse.

Bibliographie

- [1] W. Villanueva, W.J. Boettinger, J.A. Warren, and G. Amberg. Effect of phase change and solute diffusion on spreading on a dissolving substrate. *Acta Materiala*, 57(20) :6022–6036, 2009.

Chapitre 4

Mise en place d'un système modèle optique

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre 1, une lampe fluocompacte est composée d'un culot et d'un tube en verre sur lequel est déposé une couche de grains luminophores. Ces grains de quelques microns absorbent les rayons UV produits dans le tube et émettent de la lumière visible. Les propriétés géométriques de la couche de grains et des grains eux-mêmes ont été ajustés principalement de manière empirique. Or pour améliorer l'efficacité lumineuse de ces lampes, il est nécessaire de comprendre notamment le rôle joué par ces paramètres.

L'objectif de ce chapitre est de développer un système modèle permettant d'étudier le rôle des propriétés géométriques de la couche sur la propagation lumineuse.

Au cours de ce chapitre, nous décrirons quelques méthodes utilisées pour décrire la propagation de la lumière sur une particule plus grande que la longueur d'onde et nous justifierons l'utilisation de la méthode du tracé de rayon pour étudier le problème de la propagation lumineuse dans des couches granulaires fluorescentes. Dans une deuxième partie, nous présenterons les éléments constitutifs de la boîte de simulation. Puis, dans une troisième partie, nous détaillerons le choix de la source de rayons UV, dans une troisième partie. Dans une quatrième partie, nous préciserons nos choix quant aux propriétés du matériau luminophore modélisé. Enfin, dans une dernière partie, nous expliquerons comment nous modélisons la propagation des rayons et justifierons les choix et les diverses approximations faites.

4.1 Quelques méthodes décrivant la diffusion de la lumière sur une particule

Cette partie, qui n'a pas la prétention d'être exhaustive, présentera brièvement quelques approximations et quelques méthodes numériques utilisées couramment pour étudier le problème de la diffusion de la lumière par une particule. Nous nous pencherons sur les travaux existants portant sur la diffusion de la lumière par une particule unique. Ce sujet est étudié depuis de nombreuses années, pour des applications très différentes telles que la diffusion de la lumière par des cellules comme les globules rouges [1] ou par des aérosols atmosphériques [2].

Les ouvrages de Born et Wolf [3], de Van de Hulst [4], ou de Bohren et Hoffman [5], décrivent la diffusion de la lumière par une particule unique. Ils présentent en particulier la théorie de Mie qui est la solution exacte des équations de Maxwell pour une onde plane monochromatique sur une sphère lisse et homogène. De manière plus générale, les solutions numériques du problème de diffusion sont compliquées et impliquent souvent des temps de calculs très longs. On peut cependant avoir recours à des approximations dans certaines gammes de taille de particules et d'indice de réfraction n [6]. Pour décrire ces approximations, nous utiliserons le paramètre de taille x qui est proportionnel au rapport entre le diamètre D de la particule et la longueur d'onde λ du rayonnement et vaut $x = \frac{\pi D}{\lambda}$. Ainsi, les approximations les plus courantes sont :

- la diffusion de Rayleigh ($x \ll 1; x|n - 1| \ll 1$)
- l'approximation de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) ou de Born
($|n - 1| \ll 1; x|n - 1| \ll 1$)
- l'approximation de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB)
- la diffraction de Fraunhofer ($x \gg 1; |n - 1| \gg 1$)
- la diffraction anormale ($x \gg 1; |n - 1| \ll 1$)
- l'optique géométrique ($x \gg 1; x|n - 1| \gg 1$)

Le domaine de validité de l'approximation de l'optique géométrique a été discuté par différents auteurs [7], [8]. Ungut et al. [9] ont ainsi comparé les résultats obtenus en utilisant l'approximation de l'optique géométrique avec ceux obtenus en utilisant la théorie de Mie pour des particules de diamètre compris entre 1 et $100 \mu m$ et d'indice de

réfraction de 1,5. Leurs résultats indiquent que la théorie de l'optique géométrique pour la diffusion de la lumière est une approximation raisonnable de la solution rigoureuse de Mie, même pour des petites particules de diamètre $d = 1 \mu m$.

D'autres travaux ont été menés portant sur l'application de l'optique géométrique à la diffusion de la lumière par des particules non-sphériques [10], [6], [11], [12]. Par exemple, Mishchenko et al [13] ont examiné la diffusion de la lumière sur des cylindres de taille finie et ont conclu que l'optique géométrique est valable pour un large spectre de taille d'objets, mais qu'elle ne décrit pas correctement les effets de la polarisation en dessous d'un paramètre de taille x de 60. Le problème d'une onde plane et d'un sphéroïde a quant à lui été résolu exactement avec la méthode étendue de conditions aux bords, connue également sous le nom de méthode T-matrix [14].

Pour les sphéroïdes de grandes tailles, il existe un certain nombre de méthodes pour calculer l'intensité de diffusion en champ lointain. Ceci inclut les modèles d'optique physique [15], [16], la méthode eikonale [17], la théorie géométrique de la diffraction [18] entre autres.

4.1.1 L'approximation optique physique

Cette méthode est utilisée pour calculer les effets d'interférence, de polarisation et estimer les effets de la diffraction. Dans l'approximation optique physique, les équations de Maxwell sont combinées pour obtenir le champ électrique à chaque point extérieur de l'objet étudié en terme d'intégrales des champs sur sa surface. Les champs de surface sont évalués approximativement avec la conservation du flux, la loi de Snell-Descartes, et les coefficients de Fresnel pour la réflexion et la transmission de rayons lumineux [19]. Cette approximation est d'autant plus correcte que les objets étudiés sont grands devant la longueur d'onde et ont des surfaces lisses.

Les solutions exactes des équations de Maxwell ne sont applicables que pour certaines géométries. Ainsi la théorie de Lorenz-Mie décrit la diffusion d'une onde plane par une particule sphérique isotrope et homogène. Mais pour les ellipsoïdes par exemple, le problème est plus compliqué et il n'y a pas de solution analytique connue. L'approximation optique physique peut être utilisée pour traiter la diffusion de la lumière par des ellipsoïdes

de grandes tailles [11], [20].

4.1.2 La méthode eikonale

La méthode eikonale suppose que l'onde plane est transmise dans le sphéroïde sans réflexion à sa surface. Le sphéroïde produit seulement un retard de phase dépendant de la position pour le front d'onde transmis. Dans le cas de la diffraction de la lumière par un sphéroïde, cette approximation est principalement utilisée pour obtenir la section efficace de diffraction [6]. Un des inconvénients de cette approximation est qu'elle ne peut pas donner d'information sur la polarisation car elle est basée sur des ondes scalaires. Dans la diffraction par une sphère, la différence entre les deux polarisations est faible pour de la diffraction du champ dans l'hémisphère avant. Mais la diffraction par des sphéroïdes présente des effets de polarisation croisée, qui ne peuvent pas être calculés par cette méthode [11].

4.1.3 La méthode du tracé de rayons

La méthode du tracé de rayons a été utilisée par exemple par Bottlinger et Umhauer [21], [22] pour modéliser la diffusion de la lumière par des particules de formes irrégulières de taille comprises entre 15 et 100 μm . Au vu du bon accord entre la théorie de Mie et les résultats obtenus par les auteurs, ils en concluent que la méthode du tracé de rayon est une technique efficace pour le calcul de la diffusion par des grains de grandes tailles et de formes irrégulières.

4.1.4 Les méthodes numériques

Les méthodes numériques d'intégration (T-matrix) ou de discrétisation (DDSCAT) [23] des champs électriques permettent de résoudre l'équation d'onde avec une méthode de séparation des variables pour des formes plus complexes que des sphères ou des cylindres. Par exemple, Asano et al. [24] ont proposé une méthode qui implique la séparation des équations des vecteurs d'onde dans les coordonnées sphériques et leur développement en terme d'harmoniques sphériques, les coefficients inconnus étant déterminés par les conditions de continuité des champs tangentiels à travers la surface du sphéroïde. Cette

méthode nécessite une grande capacité de mémoire [10]. La méthode T-matrix est quant à elle très répandue [14], et est utilisée entre autres par Mishchenko et al. dans l'étude de la diffusion de la lumière par des sphéroïdes de tailles comparables à la longueur d'onde [2].

Les objets que nous étudions (les luminophores des lampes) ont une taille de quelques microns et un indice de réfraction de 1,74. Notre problème peut être approximé, d'après la classification présentée plus haut, par l'optique géométrique. Nous avons présenté plusieurs méthodes permettant de traiter ce genre de question. Notre étude ne concerne pas l'influence de la polarisation de la lumière. C'est pourquoi il n'était pas nécessaire de mettre en place des méthodes complexes et coûteuses en mémoire. De plus, il nous semblait intéressant de choisir une méthode qui nous permette d'étudier des objets de forme quelconque, ce que ne permet pas la méthode eikonale par exemple. La méthode du tracé de rayons apparaît donc comme une méthode simple à mettre en place, rapide et efficace pour notre étude.

4.1.5 Choix de la méthode de simulation

Dans les lampes fluocompactes, les luminophores absorbent le rayonnement UV produit par la vapeur de mercure contenue au cœur de la lampe. Après le dépôt des grains luminophores sur les parois du tube, ils forment une couche de grains qui a l'aspect d'un empilement compact aléatoire. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les grains luminophores qui sont placés dans la lampe ont subi une étape de recuit qui a permis de lisser leurs bords et d'homogénéiser leur taille et leur forme. La taille des grains de luminophores est de l'ordre de quelques microns et, dans la plupart des systèmes modélisés, l'espace entre les grains est également de l'ordre du micron.

Dans une première approximation, nous supposons que les grains sont parfaitement lisses, c'est-à-dire sans irrégularité de surface. Ainsi, les échelles caractéristiques du problème sont de l'ordre de dix fois les longueurs d'onde des divers rayonnements présents dans le système. Cette valeur du rapport entre les tailles caractéristiques des objets et les longueurs d'onde considérées permet de se placer dans le formalisme de l'optique géométrique [7]. Pour étudier la propagation lumineuse dans la couche de grains, nous utilisons la méthode du tracé de rayons. Toutes nos simulations ont été réalisées avec l'aide du

logiciel commercial *LightTools*®.

4.2 Description de la boîte de simulation

Afin d'étudier la propagation lumineuse dans la couche de grains de la lampe, nous modélisons les différents éléments dans une boîte de simulation. La taille du tube étant beaucoup plus importante que celle des grains, nous modélisons une portion de la couche et appliquons des conditions aux bords réfléchissantes. Concrètement, pour simuler un milieu infini, nous utilisons une boîte de simulation cubique de côté $L = 0,12\text{ mm}$ dont les faces latérales sont des miroirs parfaitement réfléchissants.

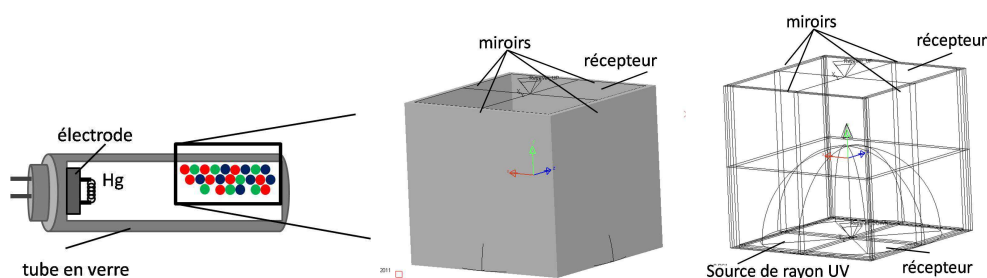


FIG. 4.1 – Représentation schématique d'une lampe (à gauche), boîte de simulation vue en perspective avec des parois pleines (au milieu), boîte de simulation vue en perspective avec des parois transparentes (à droite).

Dans la figure 4.1, nous avons représenté un schéma de la lampe (à gauche), une image de la boîte de simulation vue en perspective avec des parois pleines (au milieu), et une image de la boîte de simulation vue en perspective avec des parois transparentes (à droite). La source surfacique de rayons UV est placée au niveau de la face inférieure de la boîte ; ses propriétés sont détaillées dans la section suivante. Sur les faces inférieure et supérieure de la boîte sont placés des récepteurs. Ils collectent les rayons qui sortent de la boîte et comptabilisent leur puissance et leur longueur d'onde.

4.3 Description de la source de rayons UV utilisée

Le spectre d'émission de la vapeur de mercure consiste en un pic d'émission à 254 nm avec 85% de l'intensité totale, un pic à 185 nm avec 12% de l'intensité totale. Les 3%

d'intensité restante sont localisés dans l'UV profond et le visible [25]. Nous ne considérons que le pic principal à 254 nm et modélisons ainsi une source monochromatique à 254 nm . La figure 4.2 est une vue de côté de la source de rayons.

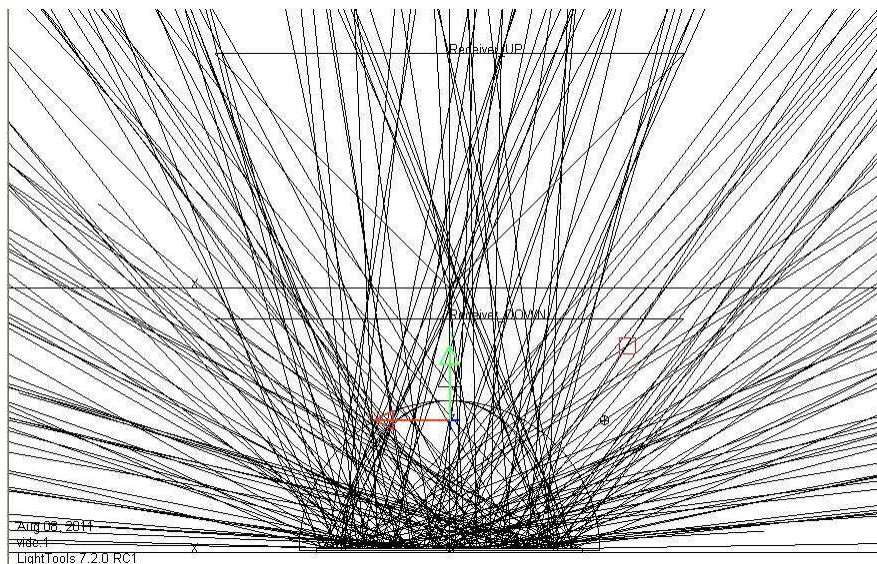


FIG. 4.2 – *Vue de la source surfacique. 200 rayons sont représentés.*

La source de rayons UV que nous utilisons dans notre modélisation est une source plane d'où 10^4 rayons sont émis de façon isotrope vers le demi-espace supérieur.

4.4 Description du matériau utilisé

La luminescence consiste pour un matériau à absorber de la lumière dans une certaine gamme de longueur d'onde et à en émettre dans une autre gamme de longueur d'onde. Dans la plupart des matériaux, lorsqu'un rayonnement lumineux est absorbé, il est converti sous forme de chaleur. Dans les matériaux luminophores, lorsqu'un rayonnement lumineux est absorbé, une petite partie du rayonnement est convertie en chaleur et le reste est converti en lumière à une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière absorbée.

Les lampes comportent les trois luminophores différents que nous avons présentés dans le chapitre 1. Les luminophores sont constitués d'une matrice dopée de façon homogène avec des ions. Pour modéliser un matériau luminophore, nous considérons un matériau uniforme dopé d'ions actifs. La distance moyenne parcourue par un rayon sans rencontrer

d'ion actif est déterminée par le libre parcours moyen (ℓ) (cf page 126) . Ces ions actifs peuvent absorber et convertir des rayons UV et émettre de la lumière visible. La probabilité qu'un ion actif absorbe un rayon de longueur d'onde donnée est exprimée par le spectre d'absorption $\alpha(\lambda)$, tandis que la probabilité qu'un rayon UV absorbé soit converti en lumière visible est donnée par le spectre de conversion interne $Ex(\lambda)$.

Soit un rayon de puissance Φ_0 et de longueur d'onde λ_0 qui se propage dans le matériau luminescent, il peut subir les événements suivants :

1. Si le rayon UV n'atteint pas d'ion actif, il ressort du grain sans perte d'intensité.
2. Si le rayon UV atteint un ion actif, il peut être absorbé.
 - (a) Si le rayon n'est pas absorbé par l'ion actif, le rayon poursuit son chemin sans être dévié.
 - (b) Si le rayon est absorbé, il peut être converti en rayon de lumière visible.
 - i. Si le rayon n'est pas converti ($Ex(\lambda) = 0$), son trajet optique s'arrête au niveau de l'ion actif et la puissance (Φ_0) est perdue sous forme de chaleur.
 - ii. Si le rayon est converti, l'ion actif émet un rayon de lumière visible dans une direction aléatoire.

La puissance du rayon émis s'écrit ainsi :

$$\Phi_{Em} = \Phi_0 Ex(\lambda_0) \alpha(\lambda_0) \quad (4.1)$$

La longueur d'onde du rayon émis est choisie en utilisant le spectre d'émission pour la longueur d'onde absorbée ($Em_{\lambda_0}(\lambda)$). Si le spectre d'émission est défini pour plusieurs longueurs d'onde λ , la longueur d'onde d'émission du rayon sera désignée de façon aléatoire.

4.4.1 Données numériques

Nous avons choisi de modéliser un matériau idéal pour lequel les différents spectres sont simplifiés. Dans un premier temps, nous considérons que le spectre d'absorption interne et le spectre de conversion interne valent respectivement $\alpha(254) = 1$ et $Ex_{(254)} = 1$. Ces valeurs signifient que, lorsque qu'un rayon de longueur d'onde $\lambda_0 = 254 \text{ nm}$ atteint

un ion actif, il est absorbé avec une probabilité de 1 et converti avec une probabilité de 1. Dans un second temps, l'influence de ces probabilités sera étudiée (voir chapitre suivant). Les spectres d'émission ont également été simplifiés. Nous ne considérons plus de spectres continus mais des raies uniques d'émission. Ainsi, pour le luminophore BAM, l'unique raie d'émission se trouve dans le bleu à 452 nm , pour le luminophore LAP l'unique raie d'émission est dans le vert à 540 nm , et pour le luminophore YOX qui émet dans le rouge, la raie d'émission se trouve à 610 nm . Pour chacun des trois luminophores, nous ne considérons donc que la longueur d'onde du pic principal [26].

Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par un rayon sans atteindre d'ion actif. Il peut être assimilé à la longueur de pénétration. Nous prenons $\ell = 1\text{ }\mu\text{m}$ en accord avec la littérature [27], [28].

4.5 Description du type de propagation utilisée

Dans le cadre de la simulation de la propagation lumineuse par la méthode du tracé de rayons, l'évolution des rayons est gouvernée par les lois de l'optique géométrique (voir Annexe B). Maintenant, nous allons détailler les choix que nous avons opérés quant aux trajectoires des rayons.

Dans la figure 5.26, nous avons schématisé les différentes possibilités de propagation d'un rayon. En l'absence d'absorption de surface, un rayon qui atteint une surface est en partie réfléchi et en partie réfracté. Les intensités du rayon réfracté et du rayon réfléchi sont calculées en utilisant la formule de Fresnel (voire annexe B). Nous précisons que nous ne considérons aucune perte à chaque réflexion et réfraction. Dans nos modélisations, nous ne considérons pas de séparation de rayons ; un rayon est réfléchi à 100% ou transmis à 100%. Avec la formule de Fresnel, les intensités des deux rayons sont calculées et seul le rayon dont l'intensité est la plus forte poursuit son trajet. Vu le nombre de rayons pris en compte dans les simulations, on comprend que cette hypothèse est valable statistiquement. De plus, ne considérer qu'un rayon (réfléchi ou transmis) au lieu de deux diminue le temps de calcul.

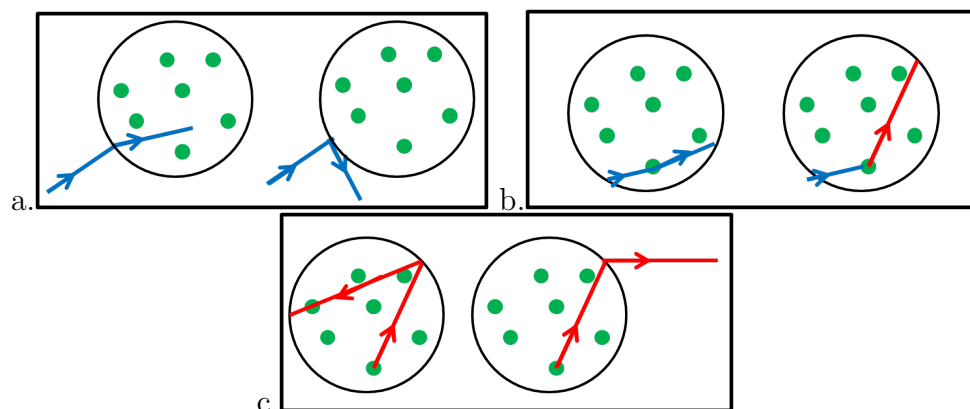


FIG. 4.3 – Représentation schématique de la propagation de rayon UV (en bleu) et visible (en rouge) dans un grain dopé avec des ions actifs (en vert). a. Le rayon UV est réfracté (à gauche) ou réfléchi (à droite). b. Le rayon UV n'est pas absorbé par l'ion actif (à gauche) ou absorbé et converti en rayon visible (à droite). c. Le rayon visible est réfléchi (à gauche) ou réfracté et sort du grain (à droite).

Soit un rayon UV qui atteint l'interface avec un grain :

1. Si le rayon est réfléchi (5.26.a., droite), il continue sa propagation dans la boîte de simulation jusqu'à ce qu'il entre en contact avec un autre grain.
2. Si le rayon est transmis dans le grain, il se propage dans ce milieu homogène.

Lorsqu'il rencontre un ion actif, il peut :

- (a) ne pas être absorbé (5.26.b., gauche) : il continue alors sa propagation dans le grain jusqu'à ce qu'il atteigne l'interface entre le grain et le milieu environnant.
- (b) être absorbé et converti en rayon visible (5.26.b., droite). Ce rayon visible se propage alors dans le grain jusqu'à ce qu'il atteigne l'interface entre le grain et le milieu environnant. Il peut alors :
 - i. être transmis à l'extérieur du grain vers le milieu environnant (5.26.c., droite). Il se propage en ligne droite jusqu'à la prochaine interface où il peut à nouveau être réfléchi ou transmis dans le grain.
 - ii. être réfléchi vers l'intérieur du grain (5.26.c., gauche). Il se propage jusqu'à rencontrer un ion actif ou atteindre l'interface entre les deux milieux.

Ces étapes se répètent jusqu'à ce que le rayon atteigne la face supérieure ou inférieure de la boîte. Les récepteurs comptabilisent la puissance et la longueur d'onde de chaque

rayon qui sort de la boîte de simulation, tant que sa puissance est supérieure à une puissance seuil. Toutes ces opérations sont répétées pour chacun des 10^4 rayons envoyés, pour chaque interface que rencontre un rayon au cours de son trajet.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté quelques méthodes utilisées pour modéliser la diffusion de la lumière par une particule. Compte tenu des échelles caractéristiques de notre système, nous avons choisi d'utiliser la méthode du tracé de rayons pour modéliser la propagation lumineuse au sein d'une couche de grains qui sont à la fois absorbants pour certaines longueurs d'onde et émetteurs de lumière. Bien que simple, cette méthode est un outil performant et robuste comme l'ont montré certains auteurs. Nous avons ensuite précisé les différents choix que nous avons faits pour modéliser notre système. En particulier, nous avons décrit la boîte de simulation, la source de rayons UV, le matériau luminescent. La boîte de simulation a la forme d'un cube. Ses parois latérales sont des miroirs, ce qui revient à considérer un milieu infini périodique. Les faces supérieure et inférieure possèdent chacune un récepteur qui compte le nombre de rayons incidents, leur puissance et leur longueur d'onde. La face inférieure sert également de source de rayons UV. Nous simplifions les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission des composants de la lampe et ne considérons qu'une longueur d'onde de rayons UV et qu'une longueur d'onde de visible émise par les luminophores. Enfin, dans une dernière partie, nous avons détaillé le type de propagation des rayons. Nous allons maintenant utiliser cet outil de simulation pour comprendre les tendances générales du comportement des rayons dans une couche de luminophores.

Bibliographie

- [1] A.E. Lugovstov, A.V. Priezhev, and S.Y. Nikitin. Light scattering by arbitrarily oriented optically soft spheroidal particles : Calculation in geometric optics approximation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2007.
- [2] M.I. Mishchenko and L.D. Travis. Light scattering by polydispersions of randomly oriented spheroids with sizes comparable to wavelengths of observation. *Applied Optics*, 1984.
- [3] M. Born and E. Wolf. *Principles of optics*. Pergamon press, 1984.
- [4] H.C. van de Hulst. *Light scattering by small particles*. Dover Publications Inc, 1981.
- [5] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley science paperback series, 1998.
- [6] J.A. Lock. Ray scattering by an arbitrarily oriented spheroid. 1. diffraction and specular reflection. *Applied Optics*, 1996.
- [7] A.R. Jones. Light scattering for particle characterization. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1999.
- [8] E.A. Hovenac. Calculation of far-field scattering from non-spherical particles using a geometrical optics approach. *Applied optics*, 1991.
- [9] G. Ungut, G. Grehan, and G. Gouesbet. Comparisons between geometrical optics and lorentz-mie theory. *Applied Optics*, 1981.
- [10] S. Asano and M. Sato. Light scattering by randomly oriented spheroidal particles. *Applied Optics*, 1980.
- [11] P. Mazon and S. Muller. Light scattering by ellipsoids in a physical optics approximation. *Applied Optics*, 1996.

-
- [12] Y. Han and Z. Wu. Absorption and scattering by an oblate particle. *Journal of Optics A : pure and applied optics*, 2002.
- [13] M.I. Mishchenko. Light scattering by randomly oriented axially symmetrical particles. *Journal of the Optical Society of America A- Optics image science and vision*, 1991.
- [14] M.I. Mishchenko, G. Videen, V.A. Babenko, N.G. Khlebtsov, and T. Wriedt. T-matrix theory of electromagnetic scattering bi particles and its applications : a comprehensive reference database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfert*, 2004.
- [15] P.L. Marston. Critical angle scattering by a bubble - physical-optics approximation and observations. *Journal of the Optical Society of America*, 69(9) :1205–1211, 1979.
- [16] D.L. Kingsbury and P.L. Marston. Scattering by bubbles in glass - Mie theory and physical optics approximation. *Applied Optics*, 20(14) :2348–2350, 1981.
- [17] F.W. Byron and C.J. Joachain. Eikonal optical-model theory of elastic electron-atom scattering. *Physical Review A*, 9 :2559–2568, Jun 1974.
- [18] J.B. Keller. Geometrical theory of diffraction. *Journal of the Optical Society of America*, 52(2) :116–130, Feb 1962.
- [19] M. Krzysiek. *Particle systems characterization by inversion of critical light scattering patterns*. PhD thesis, Université de Provence, Politechnika Wrocławska, 2009.
- [20] J.-C. Ravey and P. Mazon. Light scattering in the physical optics approximation : application to large spheroids. *Journal of Optics*, 1982.
- [21] M. Bottlinger and H. Umhauer. Modeling of light scattering by irregularly shaped particles using ray-tracing method. *Applied Optics*, 1991.
- [22] H. Umhauer and M. Bottlinger. Effect of particle shape and structure on the results of single-particle light-scattering size analysis. *Applied optics*, 1991.
- [23] B. T. Draine and P. J. Flatau. Discrete-dipole approximation for periodic targets :theory and tests. *Journal of the Optical Society of America A*, 2008.
- [24] S. Asano and G. Yamaoto. Light scattering by a spheroidal particle. *Applied Optics*, 1975.

-
- [25] A. Konrad, J. Almanstötter, J. Reichardt, A. Gahn, and R. Tidecks. Modeling the optical properties of fluorescent powders : Y1.91eu0.09o3. *Journal of Applied Physics*, 1999.
- [26] S. Shionoya and W.M. Yen. *Phosphor Handbook*. CRC press, Boca Raton, 1998.
- [27] C.R. Ronda. Recent achievement in research on phosphors for lamps and displays. *Journal of Luminescence*, 1997.
- [28] K.Y. Jung, D.Y. Lee, Y.C. Kang, and S.B. Park. Size dependent luminescent properties of hollow and dense $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ blue phosphor particles prepared by spray pyrolysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2004.

Chapitre 5

Efficacité de conversion optique

L'objectif de chapitre est de comprendre le rôle que jouent les divers paramètres géométriques des couches luminescentes modèles dans leurs performances en tant qu'émetteurs de lumière. Ces résultats seront obtenus au moyen de simulations numériques de tracé de rayons, en utilisant l'approche décrite au cours du chapitre précédent.

Encore une fois, l'idée maîtresse qui guidera nos travaux est qu'une grande partie de l'émission lumineuse visible globale de la couche, voire de la lampe totale, peut être comprise via une approche modèle simplifiante. Celle-ci ne s'attache pas à décrire les détails morphologiques de chaque grain mais tente plutôt de dégager les grandes lignes et les tendances générales des performances émettrices de la couche, en fonction de quantités globales synthétiques telles que la compacité ou l'épaisseur totale.

La méthodologie générale de simulation décrite au chapitre précédent, et les résultats des simulations présentées au cours de ce chapitre, notamment celles tenant aux structures stochastiques, fourniront une justification *a posteriori* de cette approche simplifiée. Ainsi, les couches de grains luminophores qui recouvrent les parois des tubes consistent en des empilements aléatoires relativement compacts. Nous chercherons donc à répondre, entre autres, aux questions suivantes : la performance lumineuse optimale est-elle obtenue pour la compacité maximale ? Le caractère aléatoire de la répartition des grains joue-t-il un rôle, ou bien peut-on tout aussi bien étudier des couches régulières ? Quelle influence a la forme des grains sur la capture des rayons UV et la ré-émission des rayons visibles ? Peut-on extraire un ou quelques paramètres géométriques fondamentaux qui gouvernent l'essentiel de la performance lumineuse ?

Au cours de ce chapitre, nous examinerons tour à tour l'influence des divers paramètres de la couche et tenterons d'apporter des réponses à ces questions. Dans un premier temps, nous étudierons l'influence de paramètres géométriques de la couche de grains, puis dans une deuxième partie, l'influence de paramètres géométriques des grains sera examiner. Dans une troisième partie, nous étudierons différents types de désordre dans les couches de grains. Puis, l'influence des propriétés du matériau sera analysée. Enfin, dans une dernière partie, nous étendrons les résultats obtenus pour une couche à l'étude d'une lampe modèle.

5.1 Étude des paramètres géométriques de la couche de grains

Nous allons étudier l'influence de la compacité de l'empilement des grains de la couche. Pour ce faire, nous utiliserons la boîte de simulation décrite au chapitre précédent. Il s'agit d'un cube comportant quatre faces latérales parfaitement réfléchissantes et une face inférieure émettrice. Cette face inférieure est une source lumineuse surfacique omnidirectionnelle produisant 10^4 rayons, à une longueur d'onde de 254 nm . La puissance totale émise est normalisée à 1. Deux récepteurs sont placés sur la face inférieure et la face supérieure de la boîte pour collecter tous les rayons et enregistrer leur intensité et leur longueur d'onde.

Les luminophores sont représentés par des grains faits d'un matériau idéal, modélisé comme un matériau homogène contenant des ions actifs. Les ions absorbent le rayonnement ultraviolet et émettent de la lumière visible. Dans cette partie, nous considérons que le taux d'absorption interne des rayons UV par les ions actifs est maximal, de même que le taux de conversion interne UV-visible des ions actifs. La description en détail du matériau et de ses propriétés est présentée au chapitre précédent. Dans cette première partie, le matériau choisi absorbe totalement les rayons ultraviolets ($\lambda_0 = 254\text{ nm}$) et n'émet qu'une seule longueur d'onde visible ($\lambda_1 = 452\text{ nm}$). L'indice de réfraction n_2 des grains vaut 1,74 et le milieu environnant est considéré comme neutre ($n_1 = 1$). Le libre parcours moyen, c'est-à-dire la distance moyenne que parcourt un rayon avant de

rencontrer un ion actif, est pris égal à $1\ \mu m$.

La couche de luminophores est représentée par un empilement régulier de grains de type cubique face centrée avec une surface (111). La figure 5.1 est une vue de côté de la boîte de simulation contenant cette couche de grains. Plusieurs paramètres peuvent être définis : la hauteur de la couche H , la largeur de la couche L , la distance entre deux grains d et le rayon d'un grain r . En première approximation, les grains de luminophores sont modélisés par des sphères parfaites. Le rôle de la forme des grains sur la performance de l'émission lumineuse sera étudiée par la suite.

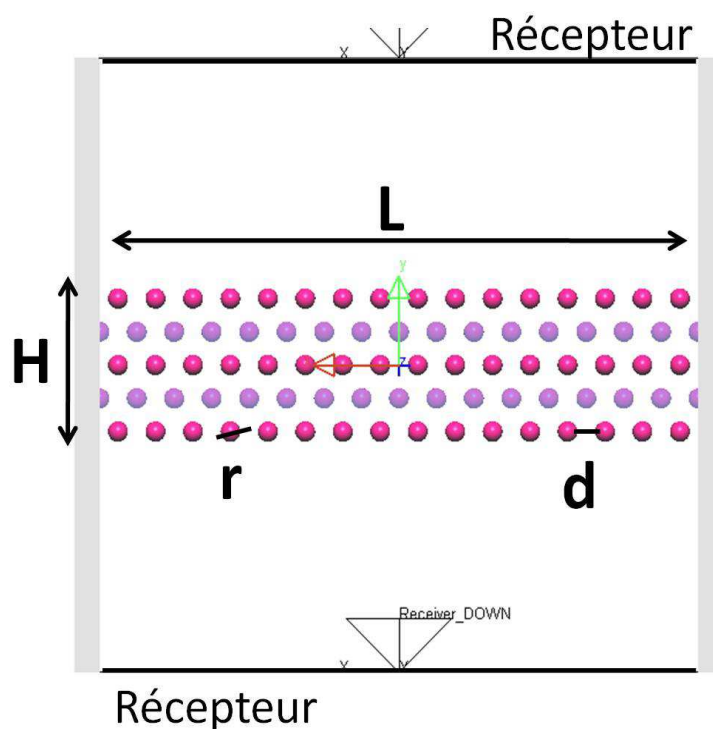


FIG. 5.1 – Vue de face de la couche de grains dans la boîte de simulation.

Pour étudier l'influence de la compacité de la couche, il convient tout d'abord de définir la compacité de manière générale : c'est le rapport entre le volume total des grains présents dans la couche et le volume de la couche :

$$\text{compacité} = \frac{\text{volume total des grains}}{\text{volume de la couche}} \quad (5.1)$$

Le volume total des grains étant le produit du volume élémentaire typique d'un grain par le nombre de grains

$$\text{volume total des grains} = \text{volume d'un grain} \times \text{nombre de grains} \quad (5.2)$$

Pour N sphères parfaites de rayon r , et les paramètres géométriques de la boîte décrits dans la figure 5.1, la compacité C est donnée par :

$$C = \frac{4/3\pi r^3 N}{HL^2} \quad (5.3)$$

On définit également la surface effective S_e d'une couche par la surface d'un grain multipliée par le nombre de grains dans la couche. Puis on adimensionnalise en divisant par la surface d'une face de la boîte. Pour des sphères parfaites, on a donc :

$$S_e = \frac{4\pi r^2 N}{L^2} \quad (5.4)$$

Cette surface effective peut être interprétée comme la surface totale d'interaction entre les rayons UV et les grains. Le rôle de la compacité a été étudié en deux temps. Dans un premier temps, nous avons fait varier uniquement le nombre de grains, puis, dans un second temps, le nombre de grains ainsi que la hauteur de la couche.

5.1.1 Influence de la compacité

La couche de grains peut être vue comme un empilement de couches horizontales élémentaires placées dans une boîte de simulation dont les dimensions sont constantes. Les grains sphériques de rayon $r = 2\mu m$ sont régulièrement espacés sur chaque couche élémentaire suivant cinq configurations différentes, plus ou moins denses. Ainsi une couche élémentaire contient de 100 à 784 sphères. La figure 5.2 montre une couche élémentaire contenant 100 sphères (10×10) à gauche, 324 sphères (18×18) au milieu et 784 sphères (28×28) à droite.

Dans cette partie, le nombre de couches élémentaires formant la couche de grains est choisi de telle façon à conserver une hauteur comparable pour pouvoir étudier uniquement l'influence du nombre de sphères, à taille macroscopique de couche constante. Dans la table 5.1 sont reportés : le nombre de sphères par couche élémentaire n , le nombre de couches élémentaires formant la couche de grains, la hauteur de la couche de grains H , la compacité C et la surface effective S_e .

La compacité varie de 0,026 pour la couche la moins dense à 0,48 pour la couche la plus dense. La densité d'un assemblage aléatoire de grains est d'environ 0,6. Pour modéliser ce

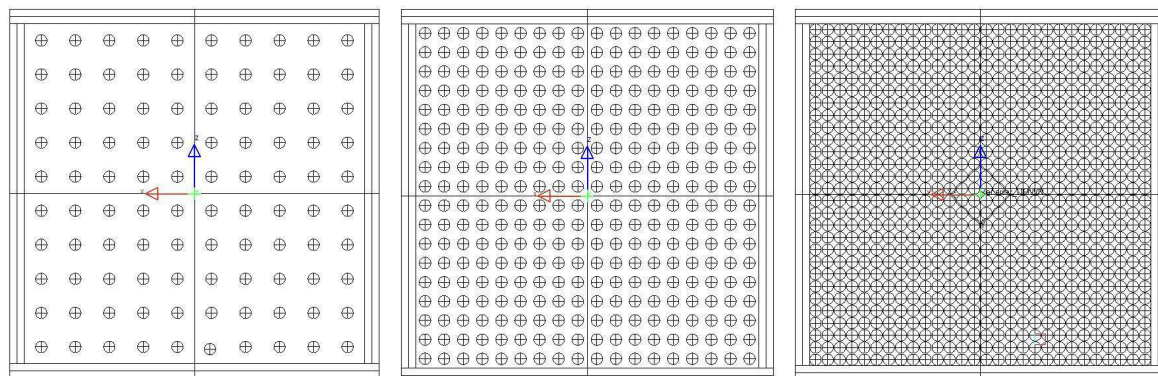


FIG. 5.2 – Vues de haut d'une couche élémentaire contenant 100 sphères (à gauche), 324 sphère (au milieu) et 784 sphères (à droite).

n	Nombre de couches uniques	H (μm)	Compacité	Surface effective
100	4	35	0,026	1,4
144	4	30	0,045	2,0
196	5	34	0,068	3,4
256	5	30	0,099	4,5
324	6	33	0,138	6,8
784	8	30	0.49	14,6

TAB. 5.1 – Paramètres géométriques des diverses couches de grains simulées.

type de couches, il faudrait environ 7000 sphères. Une telle configuration serait beaucoup trop longue à mettre en place et le temps de calcul par tracé de rayons serait également prohibitif. C'est pourquoi nous n'avons pas modélisé des couches de grains plus denses. De plus, l'intensité de lumière visible extraite de la couche la plus dense est de loin la plus basse. Par la suite, nous ne considérerons pas de couches de grains aussi denses. Les couches de grains dont la compacité est inférieure à 0,48 correspondent à des couches de sphères très peu denses en comparaison avec l'empilement compact aléatoire. Les grains ne sont pas en contact direct les uns avec les autres (comme on peut d'ailleurs le voir sur les figures 5.1 et 5.2). D'un point de vue pratique, cela signifie qu'ils doivent être nécessairement inclus dans une matrice afin de maintenir la cohésion mécanique de l'ensemble. Nous étudierons cette question dans la section 5.4.4.

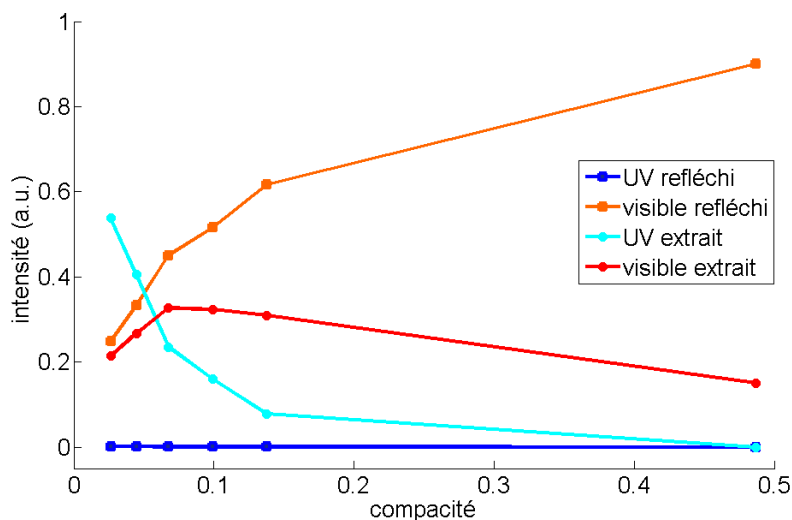


FIG. 5.3 – *Intensités de lumière UV et visible reçues par les récepteurs des faces supérieure et inférieure de la boîte de simulation en fonction de la compacité.*

La figure 5.3 présente l'intensité de rayonnement UV réfléchi vers la face inférieure de la boîte (pointillés et carrés) et émis hors de la couche (pointillés et ronds), ainsi que l'intensité de rayonnement visible réfléchi vers la face inférieure (traits pleins et carrés) et émis hors de la couche (traits pleins et ronds) en fonction de la compacité.

On observe que l'intensité de rayonnement UV collectée en bas de la boîte est très faible et semble indépendante de la compacité. L'intensité des rayons UV sortant de la couche (c'est à dire collectée en haut de la boîte) diminue fortement quand la compacité augmente. Or une augmentation de la compacité correspond à une augmentation du nombre de grains, ce qui accroît d'autant la probabilité qu'un rayon UV soit absorbé par un grain. Par conséquent, la probabilité qu'un rayon UV traverse directement la couche et soit collecté par le récepteur situé sur la face supérieure de la boîte diminue.

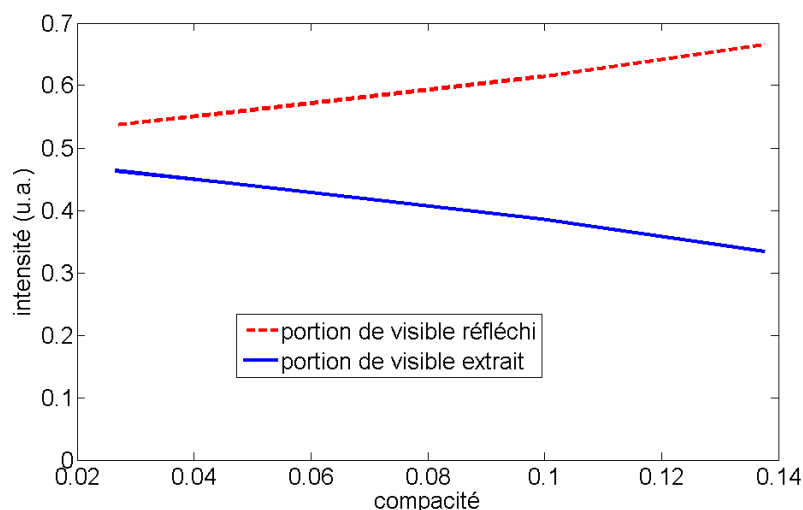
Avec la compacité, l'intensité de lumière visible réfléchie vers le bas de la boîte croît continuellement tandis que l'intensité de lumière visible reçue en sortie de couche augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale avant de diminuer. L'intensité totale de lumière visible créée par la couche de grains est obtenue en additionnant les intensités collectées en haut et en bas de la boîte. Elle est reportée dans le tableau 5.2 en fonction de la compacité.

Lorsque la couche devient plus compacte, l'intensité de lumière visible créée augmente.

Compacité	Intensité totale de visible
0,026	0,46
0,045	0,60
0,068	0,78
0,099	0,84
0,138	0,93

TAB. 5.2 – *Intensités totales de lumière visible créée en fonction de la surface effective.*

De fait, en accroissant le nombre de grains dans la couche, la probabilité qu'un rayon interagisse avec un grain devient de plus en plus forte, ce qui augmente ainsi le taux de conversion UV-visible de la couche. Malgré cette exaltation du taux de conversion, l'efficacité de la couche chute lorsque la compacité est supérieure à 0,068. Pour tenter de comprendre les raisons de ce phénomène, nous avons représenté dans la figure 5.4 les proportions des intensités réfléchies (pointillés) et transmises hors de la couche (trait plein) de lumière visible par rapport à l'intensité totale de lumière visible créée.

FIG. 5.4 – *Courbes de répartition des intensités de lumière visible collectées sur le récepteur du haut et celui du bas en fonction de la surface effective.*

Plus de la moitié de l'intensité de lumière visible créée est réfléchi et cette tendance s'accroît avec la compacité. En effet, pour une couche peu compacte, les proportions de rayonnement visible transmis et réfléchi sont d'environ 45% – 55%, tandis que pour

une valeur de compacité de 0,138, les 2/3 du rayonnement visible créé est réfléchi vers l'intérieur de la lampe.

La raison de cette tendance est que dans une couche compacte, les rayons UV sont principalement absorbés par les grains de la couche élémentaire la plus proche de la face inférieure émettrice de rayons UV. Par conséquent, les rayons visibles sont produits profondément dans la couche et doivent traverser presque l'intégralité de la couche pour sortir. La couche étant dense, la probabilité qu'un rayon soit réfléchi vers l'intérieur augmente. D'un autre côté, en diminuant la compacité de la couche de grains, la probabilité qu'un rayon UV soit absorbé par un grain diminue. En raison de cette faible absorption des radiations UV, le taux de conversion de la couche est également faible.

5.1.2 Influence de l'épaisseur de la couche

Dans cette deuxième partie, nous considérerons une couche de grains constituée d'un empilement de couches élémentaires plus ou moins denses (de 144 sphères par couche unique à 324 sphères par couche élémentaire). Mais contrairement à la partie précédente, la hauteur de la couche ne sera plus constante et le nombre de couches élémentaires pourra varier.

Nous avons reporté dans le tableau 5.3 le nombre de couches élémentaires contenant chacune 324 sphères, la hauteur de la couche de grains, la compacité et la surface effective. En changeant le nombre de couches élémentaires constituant la couche de grains, nous

Nombre de couches	H (μm)	Compacité	surface effective
2	10	0,154	2,3
3	16	0,146	3,4
4	21	0,142	4,5
5	27	0,139	5,7
6	32	0,138	6,8

TAB. 5.3 – Paramètres géométriques des couches de grains simulées.

faisons varier le nombre de grains N ainsi que la hauteur de la couche H . Il s'agit d'une autre manière de faire varier la compacité et la surface effective. Seuls les paramètres

géométriques des couches de grains constituées de couches élémentaires à 324 sphères sont représentées dans le tableau 5.3, mais les simulations ont également été réalisées à l'aide de couches de grains composées de 2 à 10 couches élémentaires de 144 sphères, des couches de grains de 2 à 5 couches de 196 sphères et de couches de grains de 2 à 5 couches de 256 sphères.

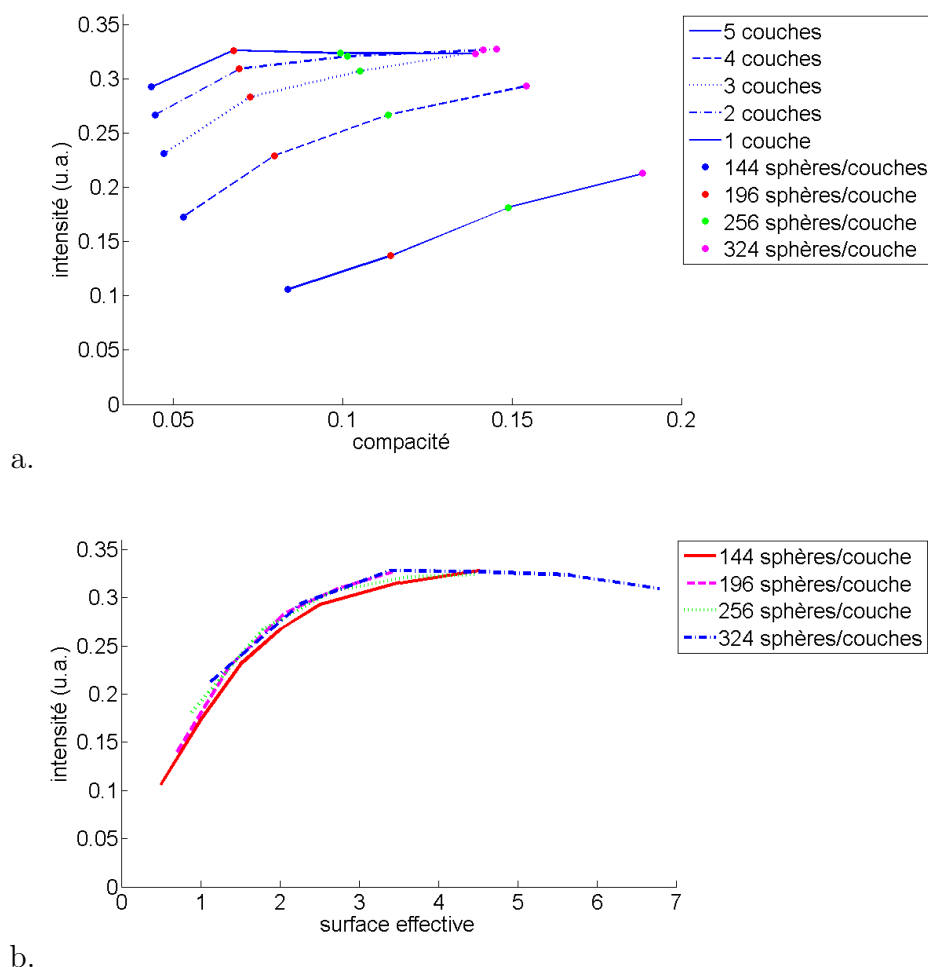


FIG. 5.5 – Courbes des intensités de lumière visible reçue en haut de la boîte pour différentes couches élémentaires en fonction de la compacité (a.) et de la surface effective (b.).

Les figures 5.5 (a et b) présentent l'intensité de lumière visible reçue en sortie de lampe en fonction de la compacité (a) et de la surface effective (b) pour différentes configurations de couches élémentaires : 144 sphères par couche élémentaire (tirets-pointillés), 196 sphères par couche élémentaire (tirets), 256 sphères par couche élémentaire (pointillés)

et 324 sphères par couche élémentaire (trait plein). Pour une configuration de couche élémentaire donnée, on remarque que la compacité varie peu en fonction du nombre de couches élémentaires. A l'inverse, la surface effective qui ne dépend que du nombre de grains varie fortement en fonction du nombre de couches élémentaires formant la couche de grains. Ainsi dans les figures 5.5.a et 5.5.b, les quatre configurations se comportent de la même manière pour ce qui est de l'extraction de lumière visible. Lorsque les intensités de lumière visible sont tracées en fonction de la surface effective, toutes les courbes se regroupent. Il apparaît ainsi clairement que la surface effective est le paramètre géométrique de la couche le plus pertinent pour interpréter le rôle de l'épaisseur de la couche. L'intensité de rayonnement visible extrait est donc identique pour une couche peu épaisse mais très dense (3 couches élémentaires de 324 sphères chacune) et pour une couche plus épaisse mais moins dense (5 couches élémentaires de 196 sphères chacune). Par ailleurs, on observe que l'intensité de lumière visible augmente avec la surface effective jusqu'à atteindre un maximum puis qu'elle diminue lentement au-delà. Il s'agit du même comportement observé dans la section précédente, notamment à la figure 5.3. A partir de maintenant et au vue des courbes de la figure 5.5, toutes les courbes présentant l'intensité de lumière seront tracées en fonction de la surface effective et non plus de la compacité.

5.2 Etude des paramètres géométriques des grains

Pour étudier l'influence de la forme des grains sur le rendement lumineux de la couche luminescente, nous examinerons dans un premier temps le rôle de la taille des grains. Nous étudierons ensuite deux formes différentes : des ellipsoïdes et des pavés droits.

5.2.1 Influence de la taille des grains

Nous comparerons ici différents types d'empilements. Les couches de grains sont constituées de couches élémentaires plus ou moins denses. Pour les différents types d'empilements étudiés, la hauteur de la couche de grains est d'environ $H = 30 \mu m$. Les grains sphériques identiques au sein d'une même couche ont un rayon compris entre $r = 1,5 \mu m$ et $r = 3 \mu m$. Ainsi les couches de sphères de rayon $r = 1,5 \mu m$ contiennent de 576 à 2800

sphères tandis que les couches de sphères de rayon $r = 2 \mu m$ en contiennent de 400 à 1944 et les couches de sphères de rayon $r = 3 \mu m$ contiennent de 108 à 1944. Dans la table 5.4 sont reportés le nombre de sphères de rayon $r = 1,5 \mu m$ contenues dans une couche de grains et la surface effective correspondante, pour plusieurs configurations de couches de grains étudiées.

Nnombre de sphères	Surface effective
576	1,1
980	1,9
1125	2,2
1536	3,0
1734	3,4
1944	3,8
2800	5,5

TAB. 5.4 – Paramètres géométriques des couches de grains simulées.

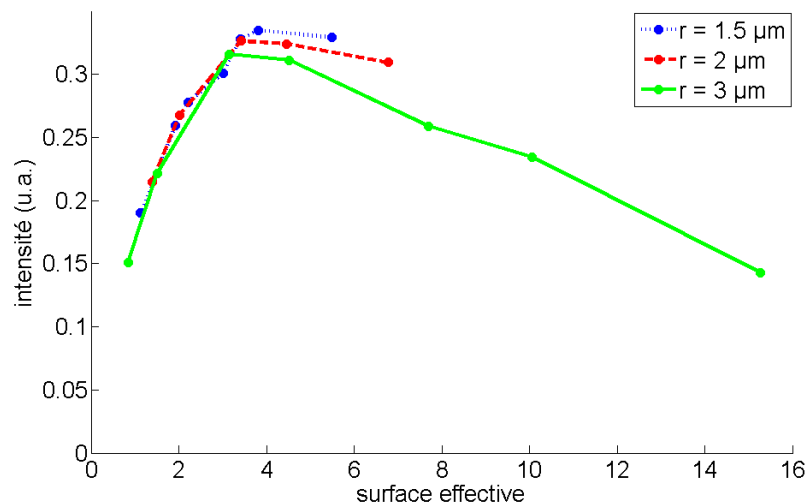


FIG. 5.6 – Courbes des intensités de lumière visible reçues en haut de la boîte en fonction de la surface effective

La figure 5.6 montre l'intensité de lumière visible extraite de la couche en fonction de la surface effective, pour des sphères de rayon $r = 1,5 \mu m$ (trait plein), $r = 2 \mu m$ (tirets) et $r = 3 \mu m$ (pointillés). Les trois types de configurations ont le même comportement :

l'intensité de lumière visible augmente avec la surface effective jusqu'à un maximum puis diminue. A faible surface effective, la probabilité qu'un rayon UV interagisse avec un grain est faible. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la probabilité qu'un rayon interagisse avec un grain augmente avec la compacité, entraînant une augmentation de la conversion de la lumière par la couche. D'un autre côté, une forte densité de la couche empêche l'extraction de rayons visibles. Or, afin d'obtenir une émission de visible optimale, il faut maximiser simultanément l'efficacité du taux d'extraction et du taux de conversion. Mais ces contraintes sont contradictoires car les deux taux évoluent dans des sens opposés en fonction de la surface effective. Ceci est à l'origine de la valeur optimale de la surface effective observée sur les courbes. La valeur de la surface effective maximale observée sur les courbes est d'environ $S_e = 4$ et le taux d'extraction de lumière visible correspondant est d'environ 30%. Ainsi la valeur de la surface effective optimale semble être indépendante de la taille des grains, mais le taux maximal d'extraction est supérieur pour les particules plus petites.

5.2.2 Influence de la forme des grains

Grains de forme ellipsoïdale

A partir de maintenant nous nous attacherons à comprendre le rôle joué par la morphologie des grains individuels. Jusqu'à présent, les grains étaient modélisés comme des sphères parfaites. Nous testerons les performances de couches de grains de forme ellipsoïde, puis cubique.

Les ellipsoïdes ont une section circulaire de rayon b et un grand axe de longueur $2a$. Dans la figure 5.7 sont reportés une coupe de l'ellipsoïde selon un plan XY (en bleu), et suivant un plan YZ (en gris). Les paramètres géométriques utilisés pour décrire les ellipsoïdes sont respectivement : le demi grand axe a , le demi petit axe b et l'excentricité e .

$$\frac{a}{b} = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{3}{2}}; e = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a} \quad (5.5)$$

Ainsi le volume V d'un ellipsoïde et sa surface sont donnés par

$$V = \frac{4}{3}\pi ab^2; S = 2\pi b^2 + \frac{2\pi ab}{e} \sin^{-1} e \quad (5.6)$$

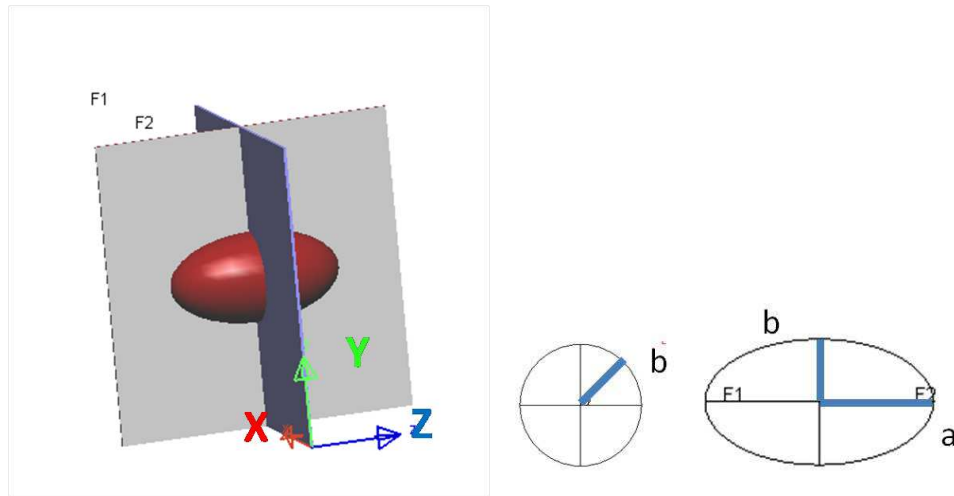


FIG. 5.7 – Paramètres géométriques pour les ellipses

Les valeurs du demi-grand axe et du demi-petit axe sont choisies de telle façon à conserver un volume égal à celui des sphères de rayon $r = 2 \mu m$, on prend $a = 4 \mu m$ et $b = 1,41 \mu m$

Chaque couche élémentaire peut contenir de 100 à 324 ellipsoïdes. Ces ellipsoïdes ont été placés horizontalement (grand axe parallèle à l'axe horizontal), puis verticalement (grand axe perpendiculaire à l'axe horizontal).

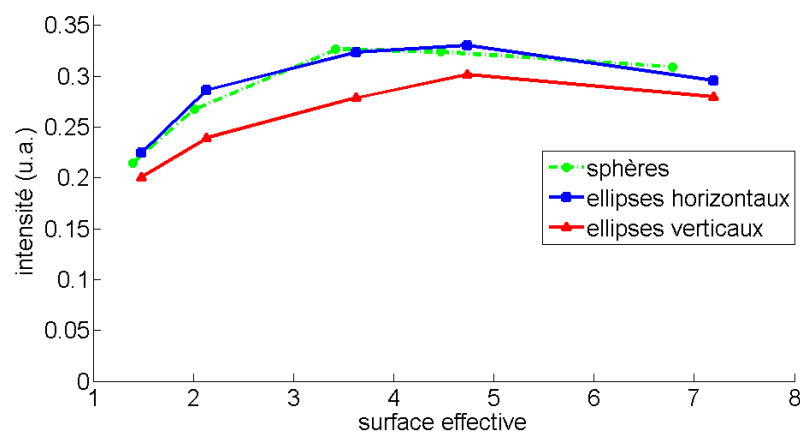


FIG. 5.8 – Intensité de lumière visible extraite pour des sphères, des ellipses verticales et horizontales

Dans la figure 5.8 sont représentées les intensités de lumière visible extraite pour des ellipsoïdes orientés horizontalement (trait plein), orientés verticalement (tirets) et des sphères de rayons $r = 2 \mu m$ (ronds). Ici encore, on observe le comportement déjà constaté pour le cas des grains sphériques, c'est-à-dire l'existence d'un optimum de l'intensité

pour une valeur intermédiaire de la surface effective. Les valeurs de surface effective pour lesquelles les intensités sont maximales sont comprises entre 2 et 6. Cependant la valeur de l'intensité maximale semble dépendre de l'orientation des ellipsoïdes par rapport à l'horizontale. En effet, les couches les plus efficaces sont celles dont les grains sont orientés horizontalement. Or les couches composées d'ellipsoïdes horizontaux sont celles qui présentent la plus grande surface projetée sur la surface émettrice. Les rayons UV se dirigeant de bas en haut, cette différence entre les surfaces projetées explique sans doute pourquoi les rayons UV ont une probabilité plus grande de rentrer en contact avec un grain. Les couches constituées d'ellipsoïdes horizontales sont plus efficaces dans l'étape d'absorption des rayons UV, c'est pourquoi elles présentent une plus grande valeur d'intensité de lumière visible extraite.

Grains parallélépipédiques

La seconde famille de formes testée a consisté en des parallélépipèdes et plus précisément des cubes et des pavés droits à section carrée de cote a et de longueur c . Les paramètres géométriques correspondants sont présentés dans la figure 5.9. Les paramètres a et c ont été choisis afin de conserver un volume constant, identique à celui de sphères de rayon $r = 2\mu m$

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{2} \quad (5.7)$$



FIG. 5.9 – Paramètres géométriques des pavés

La surface du pavé s'écrit donc en fonction des paramètres a et c :

$$S = 2a^2 + 4ac = 2a^2(1 + 4\sqrt{2}) \quad (5.8)$$

La couche de grains est un assemblage de couches élémentaires qui peuvent elles-mêmes contenir de 100 à 324 pavés droits ou cubes répartis régulièrement. Les pavés

sont successivement placés horizontalement (la longueur c parallèle à l'axe horizontal) puis verticalement (c perpendiculaire l'axe horizontal). Dans la figure 5.10, l'intensité de lumière visible extraite de couches formées de grains parallélépipédiques, tracée en fonction de la surface effective est comparée pour des cubes de côté $a = 3,22 \mu\text{m}$ et pour des pavés droits côté $a = 2,28 \mu\text{m}$ orientés horizontalement et verticalement. On retrouve

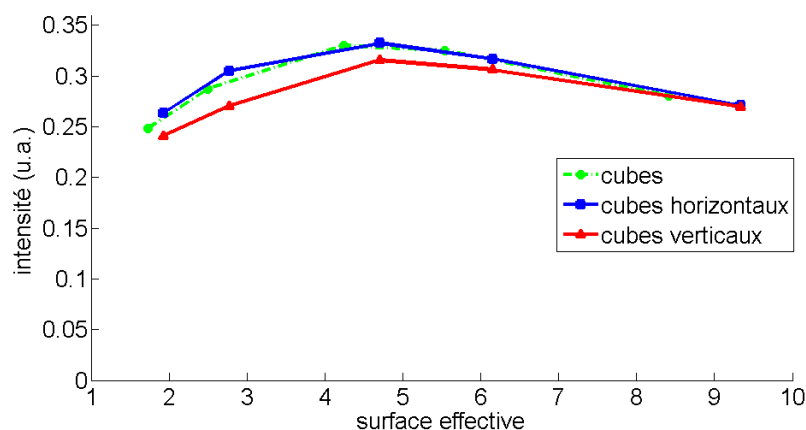


FIG. 5.10 – *Intensités de lumière visible reçue en haut*

les intensités de lumière visible extraite en fonction de la surface effective pour des pavés horizontaux (trait plein), verticaux (tirets) et pour des cubes (carrés). Ces trois structures semblent présenter le même comportement déjà observé auparavant : la probabilité qu'un rayon interagisse avec un grain augmente avec la compacité mais les rayons visibles sont bloqués à l'intérieur de la structure lorsque la compacité devient supérieure à une valeur optimale.

De manière générale, une autre observation importante est que la valeur maximale d'extraction de lumière visible (environ 32%) et la surface effective correspondante sont presque identiques quelque soit la forme des grains et leur taille.

Il apparaît donc que, pour un volume donné de grain, la forme des grains individuels ne joue pas un rôle critique dans la performance d'émission de la couche. L'efficacité de la structure semble essentiellement dépendre directement de la surface effective, relativement indépendamment de la forme des grains. En d'autres termes, il semble que l'efficacité de la structure soit plutôt dépendante de paramètres géométriques et paramètres globaux que de détails locaux de la morphologie des grains. Ce résultat vient confirmer les résultats

obtenus aux sections précédentes.

5.3 Étude de l'effet du désordre

Jusqu'à présent, les structures que nous avons étudiées étaient composées d'un arrangement régulier de grains. Les couches de grains luminophores déposées dans les lampes sont en revanche des empilements irréguliers. D'autre part, ces grains ne sont pas tous de la même taille, et n'ont pas forcément la même orientation. Dans cette partie, nous étudierons l'impact du désordre des couches de grains sur l'efficacité de la couche. Pour cela, nous commencerons par perturber la disposition des grains en introduisant une part aléatoire dans leurs positions. Puis, dans une seconde partie, les tailles des grains seront également choisies aléatoirement. Enfin, un désordre sera introduit dans l'orientation des grains de forme ellipsoïdale.

5.3.1 Désordre des positions des grains

Dans cette partie, les grains ne sont plus répartis de façon régulière mais aléatoirement. Pour pouvoir comparer l'influence du désordre en position, nous avons utilisé des structures ayant le même nombre de grains de rayon $r = 2\mu m$ qu'à la section 5.1.1. Dans les structures désordonnées, les écarts par rapport aux positions des grains dans la structure régulière sont choisies aléatoirement suivant une distribution uniforme.

Les positions des grains sont perturbées d'une distance inférieure à celle qui sépare les grains, de façon à éviter une superposition. Cette distance n'est donc pas la même pour toutes les configurations : plus la couche est compacte, plus l'espace entre les grains est petit, plus cette distance est réduite. Les figures 5.11 et 5.12 illustrent la différence entre une couche ordonnée (jaune) et une couche désordonnée (rose) pour deux types de configurations.

Les résultats sont obtenus pour des couches de grains constituées de 400 ($10 \times 10 \times 4$) à 1944 ($18 \times 18 \times 6$) grains sphériques répartis sur une hauteur d'environ $30\mu m$. Plusieurs réalisations ont été simulées afin de déterminer les moyennes et les écarts-types des puissances extraites.

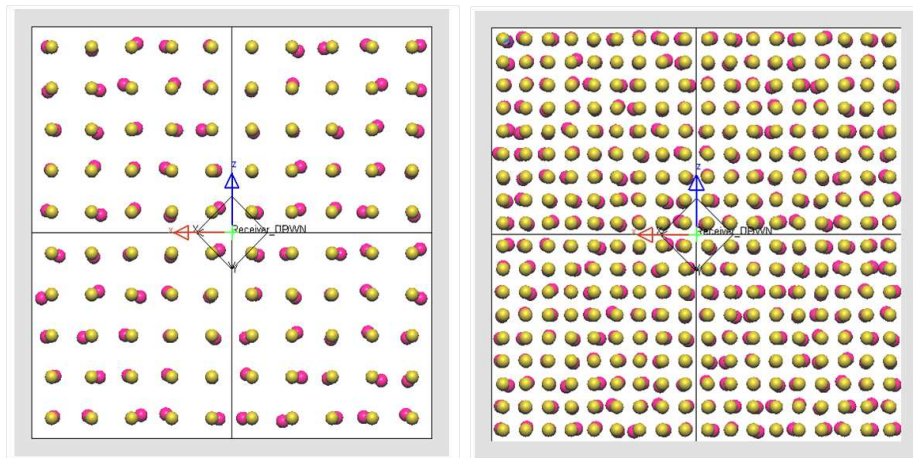


FIG. 5.11 – Vue de haut de la boîte de simulation avec des grains placés de façon ordonnée (jaune) et désordonnée (rose) pour des couches uniques de 100 grains (à gauche) et de 324 grains (à droite).

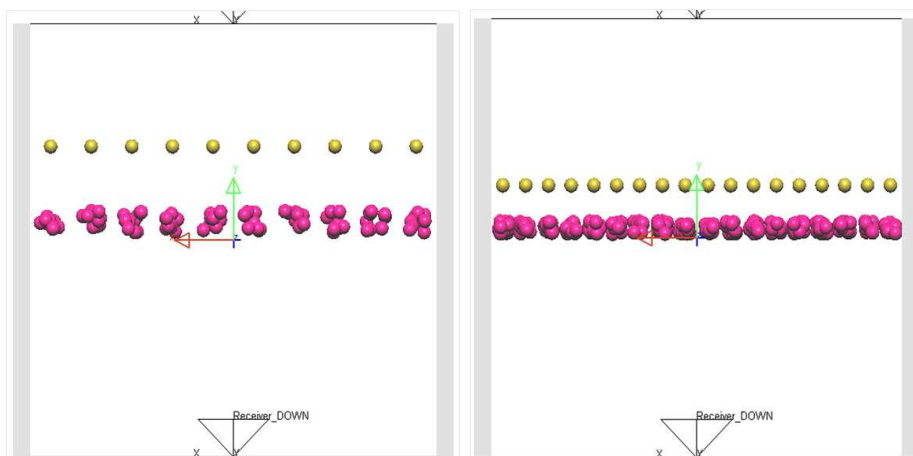


FIG. 5.12 – Vue de côté de la boîte de simulation avec des grains placés de façon ordonnée (jaune) et désordonnée (rose) pour des couches uniques de 100 grains (à gauche) et de 324 grains (à droite).

Sur la figure 5.13 sont représentées les intensités de lumière visible reçue en haut de la boîte de simulation en fonction de la surface effective pour un système ordonné (bleu) et pour la moyenne des 4 systèmes désordonnés (rouge). Les barres d'erreurs représentent l'écart-type. On remarque que les deux courbes évoluent de la même manière. Les intensités de lumière visible extraite des couches ordonnées se placent dans la barre d'erreur des couches désordonnées, ce qui indique que le cas ordonné n'est qu'un cas particulier

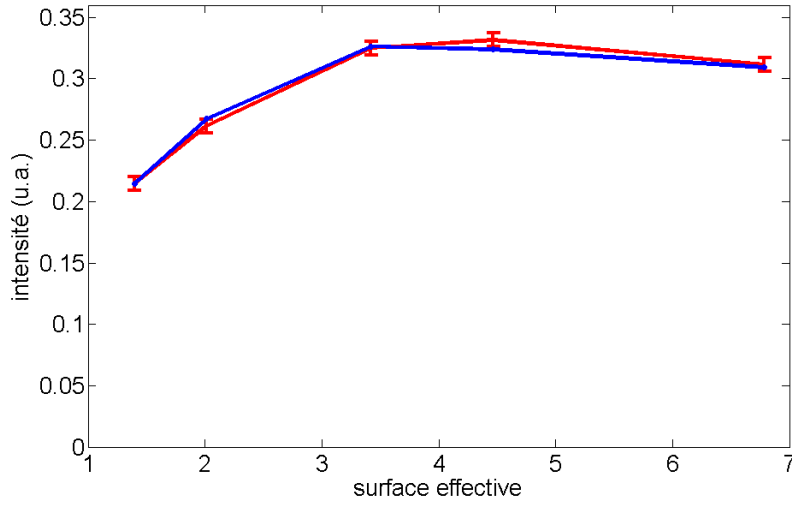


FIG. 5.13 – *Intensité de lumière visible extraite de la couche en fonction de la surface effective pour des systèmes ordonnés (bleu) et désordonnés (rouge).*

qui n'a pas de propriété particulière quant à l'optimisation de l'extraction de lumière.

Ce résultat permet de justifier *a posteriori* les simulations réalisées sur des structures régulières car elles sont aussi représentatives d'un ensemble de structures plus large partageant les mêmes caractéristiques géométriques.

5.3.2 Distribution en taille des particules

Pour nous approcher d'une représentation encore plus réaliste de la couche, nous avons introduit une distribution aléatoire de la taille des grains. Nous avons donc élaboré des structures constituées de sphères parfaites régulièrement réparties afin de former une couche plus ou moins dense selon les configurations (de 400 à 1944 sphères par couche élémentaire). Deux distributions de taille des grains sont présentées dans la figure 5.14 : des sphères de rayon $r = 2 \pm 0,5 \mu m$ et des sphères de rayon $r = 2 \pm 1 \mu m$. Plus précisément, les valeurs des rayons sont tirées aléatoirement de façon uniforme entre $1,5 \mu m$ et $2,5 \mu m$ dans le premier cas, et entre $1 \mu m$ et $3 \mu m$ dans le second cas.

La figure 5.14 présente l'intensité de lumière visible extraite de la couche en fonction de la surface effective pour des sphères de rayon constant $r = 2 \mu m$ (trait plein), des sphères de rayon aléatoire $r = 2 \pm 0,5 \mu m$ (tirets) et pour des sphères de rayon aléatoire $r = 2 \pm 1 \mu m$ (pointillés). Comme dans la section précédente, l'intensité de lumière visible

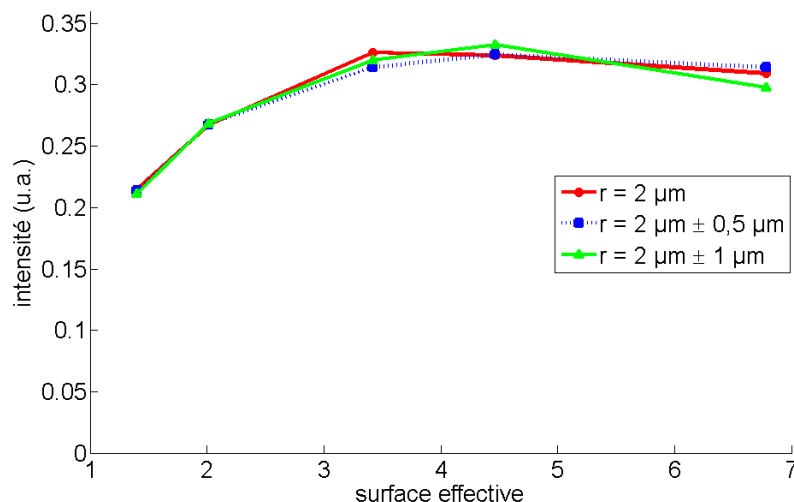


FIG. 5.14 – *Emission de lumière visible hors de la couche en fonction de la surface effective pour des différentes distribution de taille de grain.*

extraite varie en fonction de la surface effective de la même manière quelque soit la distribution en tailles des grains. La distribution étant uniforme, la taille moyenne des grains est de $2 \mu\text{m}$ dans les trois cas. C'est donc semble-t-il la taille moyenne des grains et non pas leur taille individuelle qui influence l'efficacité de la couche. Comme dans la partie 5.2 au cours de laquelle nous avons étudié l'influence des paramètres géométriques des grains, des propriétés géométriques globales, comme la taille moyenne des grains, apparaissent jouer un rôle plus important que les propriétés géométriques locales telles que la taille individuelle des grains.

5.3.3 Distribution en angle pour les ellipsoïdes

Dans la partie 5.2.2, les deux couches étudiées étaient constituées d'ellipsoïdes orientés verticalement et horizontalement. A présent, nous nous intéressons au cas d'une structure dans laquelle les grains ellipsoïdaux sont orientés de façon aléatoire. Les couches simulées sont constituées de 400 à 1944 ellipsoïdes répartis régulièrement sur une hauteur d'environ $30 \mu\text{m}$. L'orientation du grand axe des ellipsoïdes est choisie aléatoirement entre 0° et 90° .

Dans la figure 5.15 sont reportées les intensités de lumière visible extraite hors de la couche en fonction de la surface effective pour les ellipsoïdes dont le grand axe est parallèle

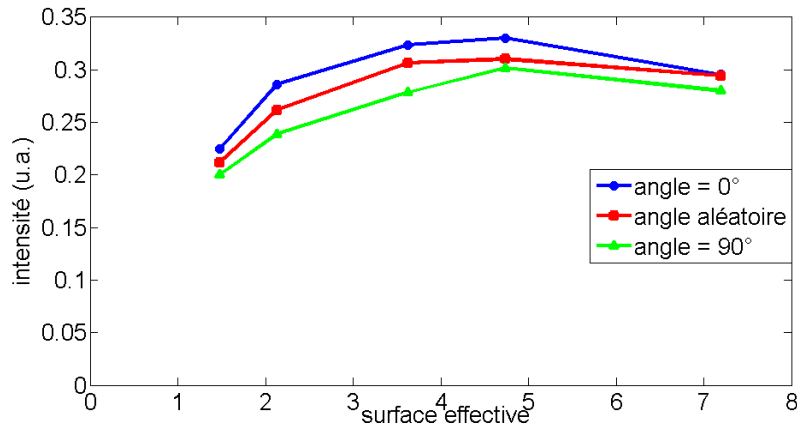


FIG. 5.15 – *Emission de lumière visible hors de la couche en fonction de la surface effective pour des différentes orientations des grains ellipsoïdaux.*

à l'axe horizontal (tirets), parallèle à l'axe vertical (pointillés) et aléatoire (trait plein). On remarque que l'intensité de lumière visible extraite des couches dont les grains sont orientés aléatoirement est comprise entre l'intensité extraite des couches dont les grains sont orientés horizontalement et verticalement. Les ellipsoïdes orientés aléatoirement entre 0° et 90° font un angle de 45° en moyenne avec l'axe horizontal. Les couches les plus efficaces sont celles dont les grains sont orientés horizontalement, puis celles dont l'angle moyen d'orientation est de 45° . Enfin les couches les moins efficaces sont celles qui ont des grains orientés verticalement. Les raisons de cette hiérarchie entre les configurations sont les mêmes que celles expliquées dans la partie 5.2.2. Les structures composées d'ellipsoïdes horizontaux sont celles qui ont la plus grande surface projetée sur la surface émettrice. Les rayons UV se dirigeant de bas en haut, cette différence entre les surfaces projetées explique pourquoi les rayons UV ont une probabilité plus grande de rentrer en contact avec un grain. Nous avons vu dans les parties précédentes que, pour être efficace, la couche de grains doit absorber les UV au maximum et transmettre la lumière visible au maximum. Ici les couches constituées d'ellipsoïdes horizontaux sont plus efficaces dans l'étape d'absorption des rayons UV, c'est pourquoi elles offrent le meilleur rendement.

De manière plus globale, nous avons vu dans cette partie qu'introduire un certain désordre dans la position des grains ou dans leur taille ne modifie que très peu la performance de la couche. La valeur moyenne de la taille des grains ou de l'angle apparaissent comme plus importants que les valeurs locales. Ce sont donc les paramètres géométriques

globaux qui déterminent l'efficacité de la couche.

5.4 Etude des propriétés du matériau des grains

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés au rôle joué par les seuls paramètres géométriques de la couche et des grains. Maintenant, nous examinerons l'influence des caractéristiques du matériau : taux d'absorption interne, taux de conversion interne, libre parcours moyen et indices de réfraction. Nous évaluerons tout d'abord l'influence du taux d'absorption interne des rayons UV par les grains sur l'efficacité de la couche en terme d'émission dans le visible.

5.4.1 Taux d'absorption interne

Lorsqu'un rayon UV atteint la surface d'un grain, il est réfléchi ou transmis à l'intérieur du grain en fonction de l'angle entre le rayon et la surface, et de la différence d'indice entre le milieu extérieur et le grain (voir chapitre 4). S'il est transmis à l'intérieur du grain, le rayon UV se propage dans le matériau luminophore simulé. Il s'agit d'un matériau homogène qui contient des ions actifs à une concentration donnée. Ces ions actifs absorbent les rayons UV et les convertissent en rayons visibles.

Un rayon UV se propageant dans le grain peut rencontrer un ion actif, être absorbé par celui-ci et ensuite être converti en lumière visible. La probabilité qu'un ion actif absorbe un rayon de longueur d'onde donnée définit le *taux d'absorption interne* $\alpha(\lambda_0)$, tandis que la probabilité qu'un ion actif convertisse un rayon UV absorbé en rayon visible de longueur d'onde donnée définit le *taux de conversion interne* $Em(\lambda_1)$.

Pour étudier l'influence du taux d'absorption interne sur l'efficacité de la couche, nous avons simulé une structure composée de 980 ($14 \times 14 \times 5$) grains sphériques de rayon $r = 2 \mu m$ placés régulièrement dans la boîte de simulation, en faisant varier le taux d'absorption interne $\alpha(\lambda_0)$ entre 0,1 et 1. La compacité de cette configuration avait été trouvée auparavant optimale pour des grains de rayon $r = 2 \mu m$ (voir figure 5.3). La figure 5.16 présente l'intensité de lumière visible extraite de la couche en fonction du taux d'absorption interne du matériau. L'intensité lumineuse extraite augmente avec le taux d'absorption interne jusqu'à atteindre une valeur maximale pour $\alpha(\lambda) = 1$. Cependant,

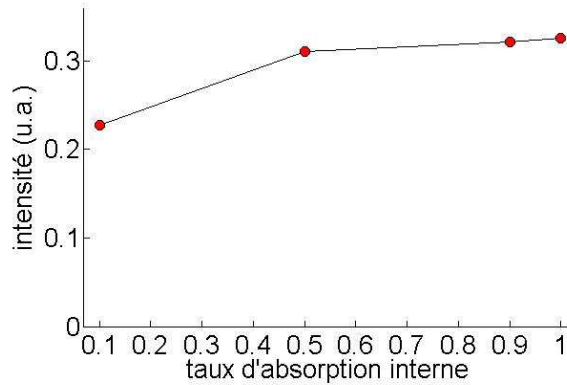


FIG. 5.16 – *Puissance émise en lumière visible hors de la couche en fonction du taux d'absorption interne.*

cette augmentation n'est pas linéaire. Elle est forte entre $\alpha(\lambda) = 0,1$ et $\alpha(\lambda) = 0,5$ puis très faible entre $\alpha(\lambda) = 0,5$ et $\alpha(\lambda) = 1$. On peut interpréter ce comportement de la manière suivant : en changeant le taux d'absorption interne, nous modifions la probabilité qu'un ion actif absorbe un rayon. Or, plusieurs ions actifs sont contenus dans un grain. Lorsqu'un rayon UV n'est pas absorbé par le premier ion actif qu'il rencontre, il continue sa propagation dans le grain. Il peut alors rencontrer un autre ion actif et être absorbé par celui-ci avec une probabilité toujours égale à α . Dans un grain, la probabilité qu'un rayon UV soit absorbé dépend donc de α mais également du nombre d'ions rencontrés, ce qui explique que, pour des probabilités d'absorption interne supérieures à 50%, l'intensité de lumière visible extraite varie peu.

5.4.2 Taux de conversion interne

Dans cette partie, nous nous intéressons au rôle du taux de conversion interne des grains dans l'efficacité de la couche. Pour cela, nous avons simulé une structure constituée de sphères de $r = 2 \mu\text{m}$ placées régulièrement (même configuration qu'à la section 5.1.1) pour diverses valeurs de taux de conversion.

La figure 5.17 représente l'intensité de lumière visible extraite de la couche en fonction du taux de conversion interne du matériau des rayons UV en rayons visibles. On peut constater que l'émission de lumière visible est directement et simplement liée à la qualité de la conversion interne : le taux de conversion interne et l'intensité sont proportionnels.

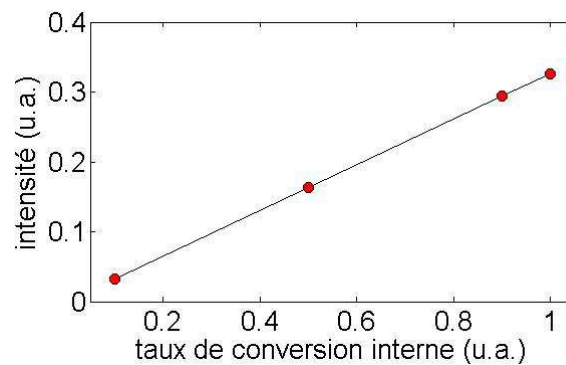


FIG. 5.17 – *Emission de lumière visible hors de la couche en fonction du taux de conversion interne.*

Dans le tableau 5.5, nous avons reporté la somme de toutes les intensités collectées par les récepteurs. Lorsque le taux de conversion est maximal, la somme de toutes les

Taux de conversion	Somme des intensités
1	1,00
0,9	0,94
0,5	0,62
0,1	0,31

TAB. 5.5 – *Intensités totales de lumière UV et de lumière visible créée en fonction du taux de conversion*

intensités vaut 1. Mais dès que le taux de conversion est inférieur à 1, une partie des intensités est perdue. Ceci s'explique par le fait que, si un rayon UV est absorbé mais n'est pas converti en lumière visible, son énergie est évacuée dans le système sous forme de chaleur.

5.4.3 Libre parcours moyen

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le libre parcours moyen correspond à la distance moyenne parcourue par un rayon UV entre deux collisions avec un ion actif. Nous prenons $\ell = 1 \mu m$ en accord avec la littérature [1], [2].

Une faible valeur du libre parcours moyen résulte donc d'un matériau très concentré en ions actifs. Par conséquent, la probabilité qu'un rayon UV rencontre un ion actif est

très forte. A l'inverse, une valeur élevée du libre parcours moyen signifie que le matériau est très peu concentré en ions actifs, et donc que la probabilité de rencontre entre un ion actif et un rayon UV est faible. Dans cette partie, nous étudierons l'influence de la valeur du libre parcours moyen sur l'efficacité de la couche. Nous utiliserons pour cela la même configuration que pour les deux sections précédentes, à savoir 980 sphères de rayon $r = 2 \mu m$ disposées régulièrement. Le libre parcours moyen du matériau varie de $0,1 \mu m$ à $10 \mu m$ [1], [2].

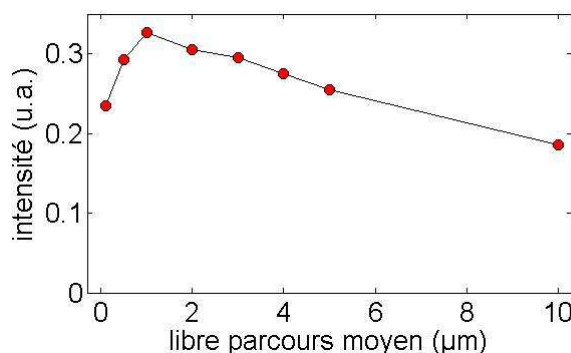


FIG. 5.18 – *Emission de lumière visible hors de la couche en fonction du libre parcours moyen*

Dans la figure 5.18 est reportée l'intensité de lumière visible reçue en haut de la boîte en fonction du libre parcours moyen. L'intensité augmente avec le libre parcours moyen (de $0,1 \mu m$ à $1 \mu m$) jusqu'à atteindre une valeur maximale, puis diminue.

Dans la table 5.6 sont reportées les intensités de lumière visible créée et la proportion de lumière visible créée extraite hors de la couche. Pour des valeurs de libre parcours

$\ell (\mu m)$	Intensités totales de lumière visible	Proportion de lumière visible extraite
0,1	0,77	0,30
0,5	0,77	0,38
1	0,78	0,42
5	0,55	0,47
10	0,38	0,48

TAB. 5.6 – *Intensités totales de lumière visible créée et proportion de lumière visible reçue en haut en fonction du libre parcours moyen.*

moyen comprises entre $0,1\ \mu m$ et $1\ \mu m$, l'intensité de lumière visible créée est constante. Cependant, l'intensité de lumière visible extraite augmente d'environ 10%. Cela s'explique comme suit. A forte concentration d'ions actifs, les rayons UV sont absorbés par les grains des premières couches. Les rayons visibles ainsi créés rencontrent plus d'obstacles pour s'extraire de la couche. Ils sont donc en grande partie réfléchis vers l'intérieur de la boîte.

En revanche, le rayon des sphères étant de $2\ \mu m$, un libre parcours moyen supérieur à cette valeur est supérieur à la taille d'un grain. Cela signifie qu'il y a en moyenne moins d'un ion actif dans un grain. Par conséquence, la probabilité qu'un rayon UV rencontre un ion actif devient très faible, diminuant ainsi l'efficacité de la couche.

5.4.4 Indice de réfraction de la matrice

Nous avons présenté au début de ce chapitre des simulations de structures pour diverses valeurs de la compacité. Concevoir des arrangements de grains disjoints placés dans un milieu neutre d'indice 1 peut s'effectuer sans difficulté dans une simulation numérique mais bien évidemment, d'un point de vue pratique, pour pouvoir créer un empilement de faible compacité les grains constituant la couche doivent être inclus dans une matrice. Cette matrice possède elle-même un indice de réfraction qui peut influencer les performances de la structure. Nous avons donc étudié l'impact de l'indice de réfraction de la matrice sur l'efficacité de la couche. Cette matrice est supposée être constituée d'un matériau homogène neutre, qui n'absorbe ni les rayons UV, ni les rayons visibles. La figure 5.19 est une vue de la boîte de simulation contenant la matrice et les grains.

La matrice dans laquelle sont inclus les grains est de dimension $L \times L \times H_{mat}$, L étant la largeur de la boîte de simulation et H_{mat} la hauteur de la matrice, choisie égale à $40\ \mu m$. La matrice est remplie de grains sphériques de la même manière qu'aux sections précédentes portant sur l'étude du matériau. Il s'agit de 980 sphères de rayon $r = 2\ \mu m$ régulièrement réparties. Les grains ont un indice de réfraction n_2 de 1,74 tandis que l'indice de réfraction de la matrice varie de 1 à 1,74. Compte tenu de la difficulté technique de fabriquer des matrices à haut indice de réfraction qui n'absorbent ni l'UV ni la lumière visible, nous ne sommes pas allé au-delà d'un indice de réfraction de la matrice de 1,74. Au cours du chapitre précédent, nous avons spécifié que la probabilité de réflexion ou transmission

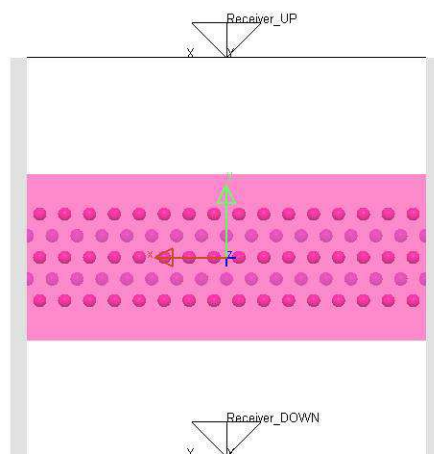


FIG. 5.19 – Intensités de lumière UV et visible reçues par les récepteurs des faces supérieure et inférieure de la boîte de simulation en fonction de la compacité.

d'un rayon arrivant à une interface entre deux milieux est calculée en utilisant la loi de Fresnel (c.f. annexe optique). Lorsqu'un rayon UV se propageant dans la matrice d'indice n_1 atteint un grain d'indice n_2 , il est transmis dans le grain avec une forte probabilité car $n_1 \leq n_2$. En revanche, lorsqu'un rayon sort du grain, l'indice de réfraction du milieu de départ est supérieur celui du milieu d'arrivée. Plus la différence d'indice entre les deux milieux est faible, plus l'angle d'incidence du rayon en dessous duquel il sera entièrement réfléchi diminue. Autrement dit, plus la différence d'indice est forte, plus grande est la probabilité qu'un rayon, qui arrive avec un angle quelconque, subisse une réflexion totale interne.

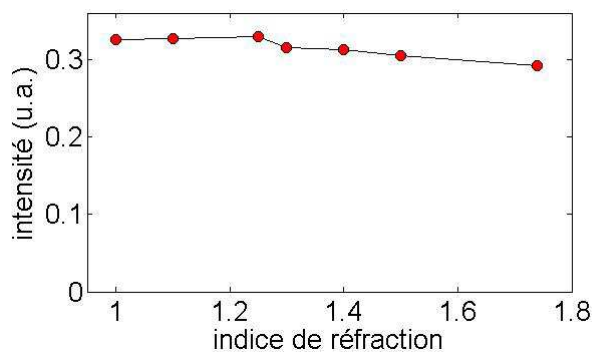


FIG. 5.20 – Emission de lumière visible hors de la couche en fonction de l'indice de réfraction de la matrice

La figure 5.20 représente l'intensité de lumière visible reçue en haut de la boîte en fonction de l'indice de réfraction de la matrice dans laquelle sont insérés les grains. Lorsque l'indice de réfraction de la matrice augmente, l'intensité lumineuse reçue diminue légèrement. Il convient de noter que la différence entre la valeur minimale et la valeur maximale de l'intensité est assez faible, de l'ordre de 4%. L'intensité de lumière visible extraite de la couche ne varie donc presque pas en fonction de l'indice de réfraction de la matrice.

On pourrait penser qu'avoir une matrice de même indice de réfraction que les grains permettrait d'avoir une meilleure intensité de lumière visible extraite. Mais lorsque la différence d'indice entre les deux milieux est presque nulle, un rayon UV traverse un grain sans même être dévié de sa trajectoire. Dans ce cas, le temps d'exploration du rayon UV dans un grain est court. A l'inverse, lorsque la différence d'indice entre la matrice et le grain est plus forte, la probabilité qu'un rayon sorte d'un grain est faible. Le rayon UV ne ressort en général pas du premier coup, son temps d'exploration est plus long. Pour résumer, un fort contraste d'indice entre le grain et la matrice augmente la probabilité qu'un rayon UV soit absorbé et converti en lumière visible. Comme les grains n'absorbent pas la lumière visible, le fait que les rayons passent plus de temps dans un grain n'a pas de conséquence sur l'intensité de lumière visible extraite de la structure. Mais on comprend que si les grains absorbent une partie de la lumière visible, alors il vaut sans doute mieux avoir un contraste d'indice intermédiaire.

5.5 Étude de l'efficacité de la lampe à partir des études sur la couche

Jusqu'à présent, nous avons évalué le rôle d'un certain nombre de paramètres sur l'efficacité d'une seule couche de grains de luminophores. Dans cette partie, nous tenterons d'intégrer ces simulations au sein d'une modélisation simplifiée de la lampe complète.

Les rayons UV sont produits dans le centre du tube par la vapeur de mercure. Sur la paroi est déposée une couche de luminophores. Dans les simulations que nous avons réalisés jusqu'à présent, les rayons de lumière UV ou visible réfléchis vers le bas de la boîte de simulation, c'est-à-dire retournant vers l'intérieur de la lampe, n'étaient pas pris

en compte dans la mesure de performance de la couche, ce qui revenait à les considérer comme perdus. Mais lorsqu'on s'intéresse à la lampe, il convient de prendre en compte ces rayons qui peuvent se propager à l'intérieur de la lampe et aboutir de nouveau sur la couche de grains en un autre endroit. La figure 5.21 est une représentation schématique d'une lampe vue en coupe. Un rayon UV (bleu) est émis par la vapeur de mercure, il est absorbé par la couche et converti en rayon visible (rouge). Dans le cas 1, le rayon visible est extrait de la couche directement. Dans le cas 2, le rayon visible est réfléchi vers l'intérieur de la lampe puis extrait de la lampe après avoir traversé la vapeur de mercure et la couche de grains.

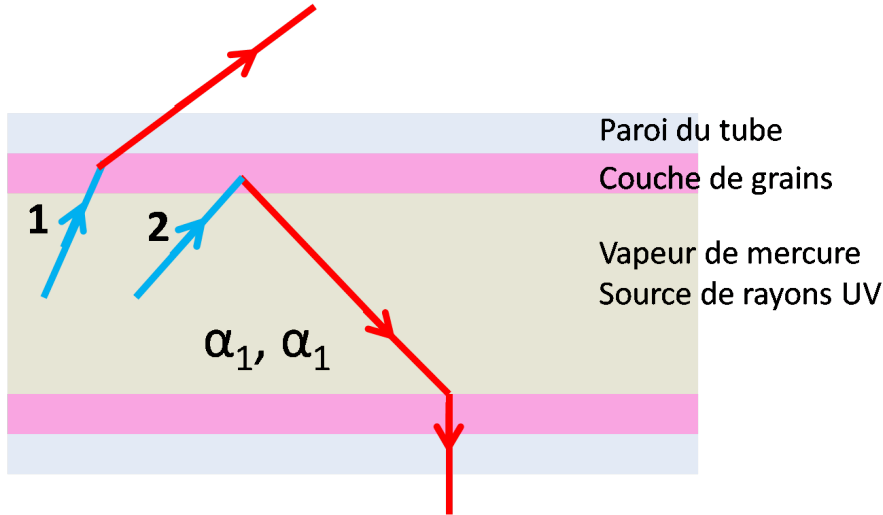


FIG. 5.21 – Représentation schématique d'une coupe de lampe.

Nous adopterons une démarche simplifiante en supposant que dans une première approximation, la lampe peut être modélisée par une relation linéaire entre les intensités des rayons incidents, réfléchis et émis de lumière UV et visible. Ces rayons sont représentés dans la figure 5.22 : un rayon incident (gauche) UV (bleu) et visible (rouge), réfléchi (droite) UV (bleu) et visible (rouge) et émis (haut) UV (bleu) et visible (rouge). A chacun de ces rayons, nous associons une intensité. Ainsi i_1 correspond à un rayon incident UV, i_2 à un rayon incident visible, r_1 à un rayon réfléchi UV, r_2 à un rayon incident UV, e_1 à un rayon émis UV, e_2 à un rayon émis visible.

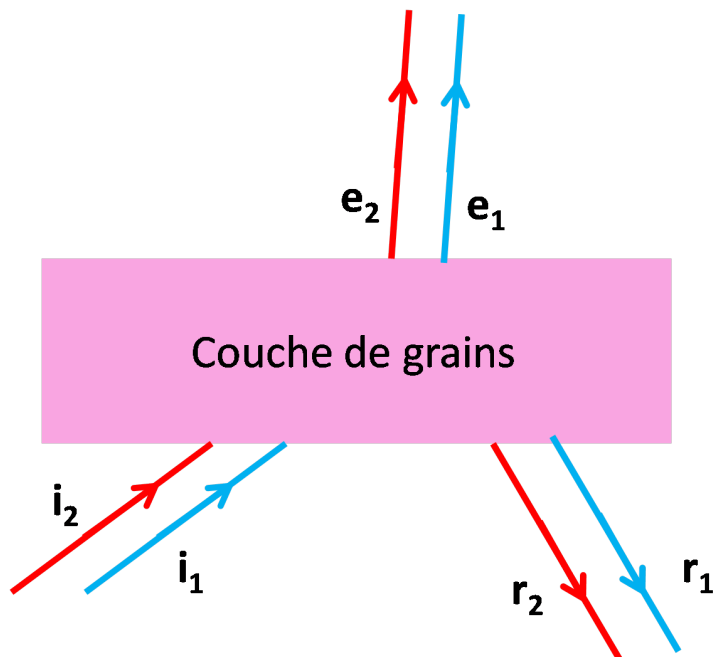


FIG. 5.22 – Représentation schématique des rayons UV (bleu) et visibles (rouges) incidents, réfléchis et émis.

Le problème est résumé sous forme matricielle, en définissant les vecteurs des intensités des rayons représentés dans la figure 5.22.

$$\begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \end{pmatrix}, \quad (5.9)$$

les matrices A et B étant des matrices de transferts dont les coefficients sont des coefficients multiplicatifs pour les intensités de lumière UV et visible ; ils sont compris entre 0 et 1.

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \text{ et } B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

Plus précisément, les coefficients des matrices représentent les proportions de rayons :

a_{11} proportion d'UV qui traverse la couche

a_{21} proportion d'UV convertie en visible qui sort de la couche

a_{22} proportion de visible qui sort de la couche

b_{11} proportion d'UV qui est réfléchi vers l'intérieur de la lampe

b_{21} proportion d'UV convertie en visible qui est réfléchi vers l'intérieur de la lampe

b_{22} proportion de visible qui est réfléchi vers l'intérieur de la lampe

$a_{12} = b_{12} = 0$ nous ne considérons pas de conversion de lumière visible en lumière UV.

Le paramètre ϵ vaut 1 s'il n'y a aucune de perte de lumière visible dans la couche de grain, et vaut 0 si tout le visible est perdu dans la couche de grain. Les pertes de lumière visible peuvent être dûes à la réabsorption de lumière visible par les grains.

$$A + B = \begin{pmatrix} 1 - \epsilon & 0 \\ \epsilon & 1 \end{pmatrix} = I - \epsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

Autrement dit :

$$\underbrace{a_{11} + b_{11}}_{\equiv 1 - \epsilon} + \underbrace{a_{21} + b_{21}}_{\equiv \epsilon} = 1 \quad (5.12)$$

D'autre part, le transfert à travers la lampe est décrit par la matrice Λ diagonale qui exprime l'efficacité de la transmission des rayons UV (α_1) et des rayons visibles (α_2) à travers la vapeur de mercure. Λ est diagonale car on ne suppose aucune conversion de l'UV vers le visible ou du visible vers l'UV dans la vapeur.

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 \\ 0 & \alpha_2 \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

Si un rayon incident est réfléchi, il traverse la lampe jusqu'à atteindre de nouveau la couche. Lors de cette traversée, le rayon peut perdre en intensité. En atteignant la couche de grains, le rayon peut être émis hors de la couche ou réfléchi vers l'intérieur de la lampe. Si le rayon est réfléchi, il subira les étapes décrites jusqu'à ce qu'il soit extrait de la couche. Ainsi le vecteur résultant des intensités émises en un point de la lampe s'exprime comme :

$$\begin{pmatrix} e_1^t \\ e_2^t \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \end{pmatrix} + A\Lambda B \begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \end{pmatrix} + A(\Lambda B)(\Lambda B) \begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \end{pmatrix} + \dots \quad (5.14)$$

De cette manière, les valeurs de l'intensité extraite en visible ou en UV peuvent d'exprimer sous la forme d'une série, chaque terme correspondant à un nombre différent de traversées avant de sortir.

$$\begin{pmatrix} e_1^t \\ e_2^t \end{pmatrix} = A [I + (\Lambda B) + \dots + (\Lambda B)^n + \dots] \begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

que l'on simplifie par :

$$\begin{pmatrix} e_1^t \\ e_2^t \end{pmatrix} = A (I - (\Lambda B))^{-1} \begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

En utilisant la relation entre les matrices A et B exprimée dans 5.11, 5.16 devient :

$$\begin{pmatrix} e_1^t \\ e_2^t \end{pmatrix} = A \left[I - \Lambda \left(I - A - \epsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \right) \right]^{-1} \begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \end{pmatrix} \quad (5.17)$$

$$\begin{pmatrix} e_1^t \\ e_2^t \end{pmatrix} = A \left[\Lambda A + (1 - \Lambda) I + \epsilon \Lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \right]^{-1} \begin{pmatrix} i_1 \\ i_2 \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

Or

$$\Lambda A + (1 - \Lambda) I + \epsilon \Lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 a_{11} + 1 - \lambda_1 + \epsilon \lambda_1 & 0 \\ \alpha_2 a_{21} - \epsilon \alpha_2 & \alpha_2 a_{22} + 1 - \alpha_2 \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

En inversant 5.19, on retrouve :

$$A (I - (\Lambda B))^{-1} = \left[\Lambda A + (1 - \Lambda) I + \epsilon \Lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \right]^{-1} \quad (5.20)$$

qui s'exprime :

$$A (I - (\Lambda B))^{-1} = \frac{1}{D} \begin{pmatrix} a_{11}(\alpha_2 a_{22} + 1 - \alpha_2) & 0 \\ a_{21}(1 - \alpha_2) + \epsilon \alpha_2 a_{22} & a_{22}(\alpha_1 a_{11} + 1 - \alpha_1 + \epsilon \alpha_1) \end{pmatrix} \quad (5.21)$$

avec

$$D = (\alpha_1 a_{11} + 1 - \alpha_1 + \epsilon \alpha_1) (\alpha_2 a_{22} + 1 - \alpha_2) \quad (5.22)$$

Grâce à cette matrice, nous utilisons les résultats obtenus par une couche de grains et l'extrapolons pour en déduire l'efficacité de la lampe entière. Bien que cette vision soit extrêmement simplificatrice, elle constitue le premier pas vers une intégration de la simulation optique de la couche au sein d'un modèle de la lampe complète.

Les simulations ont été réalisées avec des couches de 400 ($10 \times 10 \times 4$) à 1944 ($18 \times 18 \times 6$) grains sphériques de rayon $r = 2 \mu m$, régulièrement répartis sur une hauteur de $30 \mu m$. Le taux d'absorption interne et le taux de conversion interne ont été pris égaux à 1. L'indice de la matrice dans laquelle sont inclus les grains est pris égal à 1. Nous avons fait ensuite varier continument le taux de perte de la lampe pour la lumière visible (α_2) entre 0 et 1 (le zéro correspondant à l'efficacité d'une couche).

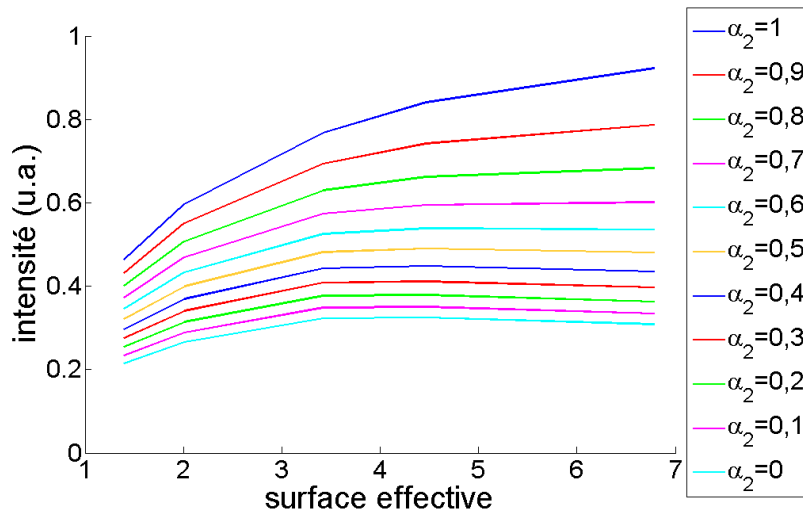


FIG. 5.23 – Emission de lumière visible extraite de la lampe en fonction de la surface effective pour plusieurs valeurs d'efficacité de transmission

La figure 5.23 présente les intensités de lumière visible extraites de la lampe en fonction de la surface effective des grains de la couche pour plusieurs taux de perte dans la lampe.

Lorsque la perte de lumière visible dans la lampe est inférieure à environ 50% (efficacité de transmission du visible $\alpha_2 > 0,5$), l'efficacité de la lampe augmente avec la surface effective. En revanche, si la perte de la lumière visible dans la lampe est supérieure à 50% (efficacité de transmission du visible $\alpha_2 < 0,5$) l'intensité de lumière visible extraite de la couche augmente avec la surface effective jusqu'à atteindre un maximum puis diminue. Ce phénomène est observé pour la couche unique et a été détaillé dans la partie 5.1.1. Nous

avons vu précédemment que lorsque la couche de grains est très dense, celle-ci produit beaucoup de lumière visible mais principalement vers le bas de la boîte de simulation. Or si ces rayons visibles ne sont pas perdus mais remis dans le système, on comprend que les couches produisant le plus de lumière visible sont les plus efficaces indépendamment de la direction vers laquelle cette lumière est émise, vers le haut ou vers le bas. Si le système n'admet aucune perte, alors tout rayon visible créé sort de la lampe sans perte d'intensité. On remarque toutefois que l'intensité de lumière visible extraite varie peu entre une configuration avec une surface effective d'environ 5 et une configuration avec une surface effective supérieure. Nous en concluons que notre hypothèse selon laquelle il n'est pas nécessaire de faire des couches très denses pour avoir la meilleure efficacité possible est vraie pour une couche unique et le demeure pour la lampe en entier.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié le rôle de plusieurs paramètres géométriques des couches et des grains, ainsi que l'influence des propriétés du matériau. Nous avons mis en évidence le fait que l'efficacité de la couche est le résultat de la compétition entre deux phénomènes aux effets opposés. Nous avons également observé que les paramètres globaux importaient plus que les paramètres locaux.

Nous avons fait varier des paramètres géométriques des couches, comme le nombre de grains par couche. Nous remarquons que le paramètre pertinent à prendre en compte n'est pas la compacité de la couche mais la surface effective, qui est le rapport de la surface totale des grains normalisée par la surface d'une face de la boîte. Nous avons montré qu'il existe un optimum de surface effective pour lequel l'intensité de lumière visible extraite est maximale. Il semble qu'une couche moins compacte que celle utilisée classiquement dans les lampes permettrait d'extraire plus de lumière visible.

Utiliser des couches moins compactes impliquerait d'inclure les grains dans une matrice. En faisant varier l'indice de réfraction d'une matrice fictive, nous avons montré que cette propriété n'influencerait qu'assez peu les performances de la couche.

Enfin, nous avons extrapolé nos travaux sur les couches de manière linéaire afin de modéliser le comportement d'une lampe simple. Nous en avons déduit que si la lampe

présente des pertes importantes d'intensité de lumière visible dans la vapeur de mercure, on retrouve l'effet de compétition entre la maximisation de l'absorption d'UV et la maximisation de l'extraction de rayons de la couche. Toutefois, il conviendrait de mettre ces résultats en regard des mesures expérimentales afin d'affiner notre vision et de confirmer nos simulations.

Bibliographie

- [1] C.R. Ronda. Recent achievement in research on phosphors for lamps and displays. *Journal of Luminescence*, 1997.
- [2] K.Y. Jung, D.Y. Lee, Y.C. Kang, and S.B. Park. Size dependent luminescent properties of hollw and dense $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ blue phosphor particles prepared by spray pyrolysis. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2004.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a consisté tout d'abord à développer un modèle de champ de phase pour décrire les changements morphologiques de grains luminophores lors du recuit de synthèse en présence d'un fondant. A l'aide de ce modèle, nous avons mis en évidence le rôle des tensions de surface et des mécanismes de transport de matière dans le liquide. Puis nous avons utilisé la méthode du tracé de rayons pour modéliser les propriétés optiques d'une couche de grains de luminophores. L'influence de certains paramètres géométriques, telle que la taille des grains ou la compacité de la couche a été étudiée. Enfin, nous avons mis en évidence l'existence d'un optimum d'efficacité d'extraction.

Nous avons étudié à l'aide d'images de microscopie l'influence du fondant dans la reconfiguration de surface des grains de luminophores. Nous avons détaillé les étapes du recuit de synthèse ainsi que les mécanismes de transport de matière existants dans ce genre de processus. Modéliser le processus du recuit en entier impliquerait trop de contraintes techniques. Nous avons décidé de nous concentrer sur une étape en particulier : l'étape de « dissolution reprécipitation ». Elle se passe à température constante et dure environ une heure. Elle est caractérisée par la présence de grains solides, de fondant liquide et de pores.

Afin d'étudier plus précisément les reconfigurations de surface des grains de luminophores au cours du recuit de synthèse, nous avons développé un modèle. Il s'agit d'un modèle de champ de phase, qui est une méthode dite de « capture d'interface ». Elle permet de décrire la géométrie des objets à l'aide de champs auxiliaires scalaires (les champs de phase) pour lesquels on écrit des équations de mouvement adaptées à chaque problème à traiter. Nous avons généralisé un modèle utilisé pour décrire l'évolution de polycristaux, disponible dans la littérature. Cependant, notre système comporte également des domaines liquide et vapeur. Afin de décrire la coexistence de domaines occupés par

différentes phases thermodynamiques, ainsi que les différents mécanismes de transport de matière associés aux changements morphologiques, nous avons ajouté au modèle existant un couplage aux forces thermodynamiques.

Parmi les propriétés physico-chimiques des grains et du fondant, les tensions de surface des différentes interfaces et les angles de contact qui en découlent sont des paramètres essentiels pour décrire le recuit. Il était donc important de les contrôler dans notre modèle. La mise en place de cette caractéristique de notre modèle a fait l'objet d'un long travail. En effet, plusieurs approches ont été testées afin de choisir la plus performante. La méthode des frontières diffuses a été adaptée à notre modèle dans le but d'étudier plus en détail les points triples. Enfin, des simulations dans des géométries modèles ont été effectuées. Elles ont permis d'étudier l'influence de l'angle de contact sur la dynamique d'évolution des domaines, d'une part et de valider notre approche concernant les mécanismes de transport de matière, d'autre part. En conséquence, le modèle qui a été mis en place permet de décrire la géométrie d'un matériau polycristallin en présence de pores et de gouttes d'une deuxième substance, ainsi que son évolution dans le temps.

L'adaptation du modèle de Moelans à notre problème, en particulier la modélisation des faibles angles de contact a fait l'objet de nombreux ajustements. Un des résultats principaux de cette thèse est qu'il est nécessaire d'utiliser une approche complètement variationnelle ainsi que le terme ternaire, que nous avons ajouté au modèle initial. Malgré la prise en compte de ces impératifs, la modélisation d'angles de contact inférieurs à 40 degrés n'a pas été concluante, et cette question reste ouverte.

Bien entendu, le niveau de description des mécanismes de transport de matière et de diffusion se place à un niveau intermédiaire car de nombreuses simplifications ont été faites. En particulier, nous avons considéré des matériaux constitués uniquement d'atomes A et B. Or, il semblerait que certains fondants réagissent chimiquement avec les luminophores pour former des composés parasites. Dans son état actuel, notre modèle ne permet pas de modéliser ce type de comportement. Toutefois, la modélisation de ce type de réaction peut être prise en compte par la méthode du champ de phase en s'appuyant sur des données expérimentales.

Nous n'avons pas non plus pris en compte l'anisotropie de croissance des grains solides. Pourtant cette propriété apparaît très souvent dans la croissance des solides en général,

et sous l'action de certains fondants, en particulier. Cependant, le modèle de Moelans sur lequel est basé notre modèle a justement été développé pour prendre en compte ces anisotropies. Il serait alors certainement possible de prendre en compte cette propriété dans notre modèle.

L'exploitation du modèle développé au cours de cette thèse ouvre de nombreuses perspectives car il peut maintenant être utilisé pour étudier plus en profondeur le rôle de la phase liquide dans la reconfiguration de surface. Des perspectives plus lointaines s'ouvrent également. En effet, comme la plupart des modèles de champ de phase, notre modèle pourrait tout à fait être implémenté en trois dimensions. Ceci permettrait de prédire des comportements plus complexes. D'autre part, au lieu de modéliser des géométries simplistes, il pourrait être envisageable d'extraire des géométries plus réalistes à partir d'images de microscopie afin d'effectuer des prédictions concrètes.

Dans la deuxième partie de ce manuscrit de thèse, nous avons étudié l'influence de la géométrie des couches sur leur rendement optique. En effet, pour être un « convertisseur optimal », ces couches doivent absorber le rayonnement ultraviolet de manière aussi efficace que possible, tout en laissant s'échapper le maximum de lumière visible.

Nous avons utilisé la méthode du tracé de rayons, à l'aide du logiciel commercial LightTools, pour modéliser la propagation lumineuse au sein d'une couche de grains qui sont à la fois absorbants pour certaines longueurs d'onde et émetteurs de lumière. Dans un premier temps, nous avons précisé les différents choix que nous avons fait pour modéliser notre système. En particulier, nous avons décrit la boîte de simulation, la source de rayons UV, le matériau luminescent. Nous avons simplifié les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission des composants de la lampe et n'avons considéré qu'une longueur d'onde de rayons UV et qu'une longueur d'onde de visible émise par les luminophores. Dans un deuxième temps, de nombreuses simulations numériques ont été effectuées afin d'étudier le rôle de plusieurs paramètres géométriques des couches et des grains, ainsi que l'influence des propriétés du matériau.

Nous avons notamment varié le nombre de grains par couche et leur taille. Il apparaît alors qu'un des paramètres pertinents pour caractériser la performance des couches n'est pas la compacité de la couche, qui est le rapport entre le volume occupé par les grains et le volume de la couche, mais la surface effective, qui est la surface totale des grains

normalisée par la surface d'une face de la boîte. En effet, les intensités de lumière visible extraite obtenues par des simulations pour différents jeux de paramètres se superposent en une seule courbe maîtresse, lorsqu'elles sont tracées en fonction de ce paramètre. Ceci implique, entre autres, que la forme des grains ne joue pas un grand rôle. Cela est rassurant au vu des difficultés techniques qu'il peut y avoir à synthétiser des particules toutes identiques les unes aux autres. Nous avons par ailleurs étudié l'effet du désordre (variations dans la position et la taille des grains) et trouvé que son influence est plutôt faible, justifiant ainsi l'utilisation de couches de grains régulières dans nos simulations. Compte tenu du nombre de rayons mis en jeu dans les simulations et du caractère aléatoire de certaines trajectoires ce résultat n'a rien d'étonnant.

La géométrie de la couche devant permettre à la fois de maximiser l'absorption d'UV, ce qui est le cas lorsque celle-ci est très compacte, et de maximiser l'extraction de lumière visible, comme dans le cas d'une couche très peu compacte, on comprend que l'efficacité de la couche soit le résultat de la compétition entre deux phénomènes aux effets opposés. Elle se traduit par l'existence d'un optimum de surface spécifique pour lequel l'intensité de lumière visible extraite est maximale. Jusqu'à présent, les couches utilisées dans les lampes sont très compactes. Toutefois, il semblerait qu'utiliser une couche moins compacte permettrait d'optimiser l'extraction de lumière visible, tout en maintenant l'absorption des rayons UV. Ce résultat tend à montrer que le rendement des couches de luminophores pourrait être optimisées en perfectionnant leur géométrie.

Bien entendu, pour fabriquer de telles couches, il faudrait immerger les grains dans une matrice transparente. Nous avons testé le rôle de l'indice de réfraction de cette matrice et montré que cette propriété n'influait qu'assez peu les performances de la couche. Dans la technologie des diodes lumineuses (LED), des luminophores nanométriques sont inclus dans une matrice transparente éclairée par une diode qui émet dans le bleu. Les luminophores convertissent en partie le rayonnement bleu en lumière jaune. Dans ce cas, les matrices utilisées sont transparentes à la lumière visible uniquement. Si nous voulons inclure les luminophores dans une matrice et déposer celle-ci le long du tube en verre, elle doit nécessairement être, à la fois, transparente aux UV et au visible. Bien que prometteuse sur le plan théorique, cette solution reste complexe à mettre en place pratiquement.

Afin de modéliser le comportement d'une lampe simple, nous avons extrapolé nos travaux sur les couches de manière linéaire. Si la lampe ne présente pas de perte interne, c'est-à-dire si un rayon visible créé sortira forcément de la lampe, et ce sans perte d'intensité, une couche très compacte est plus efficace. Mais si des pertes importantes d'intensité de lumière visible existent dans la lampe, l'effet de compétition entre la maximisation de l'absorption d'UV et la maximisation de l'extraction de rayons de la couche sera présent.

L'ensemble des résultats obtenus par la méthode du tracé de rayons sur des couches modèles montre qu'avec des concepts simples, nous sommes arrivés à mettre en évidence certaines tendances. Il est évident qu'il conviendrait de tester ces prédictions par des expériences, ce qui n'a malheureusement pas été possible dans le cadre de cette thèse. Néanmoins, il en résulte de toute évidence la possibilité d'applications pratiques intéressantes.

Ce travail permet d'ouvrir sur un certain nombre de perspectives. Le premier d'entre eux serait d'étudier une couche constituée d'un mélange des trois luminophores. Ceci impliquerait de devoir prendre en compte le problème des réabsorptions de lumière visible, créé par un luminophore, par un autre luminophore. Il faudrait également ajuster tous les paramètres comme les indices de réfraction des grains ou leur libre parcours moyen. Une fois mis en place, une telle couche modèle pourrait permettre d'étudier le problème de rendu des couleurs qui reste un enjeu majeur dans l'éclairage.

Annexe A - Rappels de thermodynamique

Le potentiel chimique

L'énergie libre F est un potentiel thermodynamique qui dépend de deux variables d'état, le volume V et la température T , et de la quantité de matière présente dans le système. On peut écrire sa différentielle sous la forme :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} dn \quad (5.23)$$

Le troisième terme $\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{V,T}$ est appelé *potentiel chimique* et est représenté par le symbole μ , donc

$$dF = -SdT - PdV + \mu dn \quad (5.24)$$

Chaque variable extensive peut être reliée à une variable intensive en divisant la variable extensive par la quantité de matière. Ainsi, on peut définir une énergie libre par mole telle que $F_m = F/n$, $F_m(T, V)$ étant alors une variable intensive. Or $F(n, T, P) = nF_m(T, P)$ et $(\partial F/\partial n)_{T,P} = F_m$. Pour une substance pure, le potentiel chimique est exactement l'énergie libre par mole. En revanche, pour un mélange, le potentiel chimique ne peut plus être interprété comme $\mu = F_m$. La thermodynamique des mélanges sera détaillée plus loin.

Les différentes contributions de l'énergie libre peuvent être également vues en terme de paires potentiel/déplacement d'où

$$dF = -SdT + \sum (\text{potentiel})(\text{déplacement}) \quad (5.25)$$

Par exemple, la pression peut être vue comme un potentiel pour les changements de volume. En effet, si deux portions d'un système ont des pressions différentes, leurs volumes changent jusqu'à ce que la différence de potentiel soit nulle, c'est à dire jusqu'à ce que les pressions soient égales. La tension de surface (γ), quant à elle, peut être vue comme le potentiel pour le changement de surface (\mathcal{A}). Par analogie, μ est le potentiel pour le mouvement de matière. Si le potentiel chimique dans une région est différent de celui dans une autre région, de la matière est transférée jusqu'à ce que la différence de potentiel soit nulle.

Équilibre de phases dans un système à un seul composant

Soit un système divisé en deux parties, notée α et β , à volume et température constants. Ce système peut représenter par exemple une substance sous forme liquide d'un côté et sous forme gazeuse de l'autre, le tout dans une enceinte fermée. On suppose qu'une quantité de matière (dn) est transférée de façon isotherme de la phase α à la phase β . Par exemple, une quantité de liquide se vaporise ou une quantité de gaz se condense. Les variations d'énergies libres sont (avec $dT = 0$)

$$\begin{aligned}(dF_\alpha)_T &= -P dV_\alpha - \mu_\alpha dn \\ (dF_\beta)_T &= -P dV_\beta + \mu_\beta dn\end{aligned}\tag{5.26}$$

V_α et V_β étant les volumes des phases respectives, et μ_α et μ_β les potentiels chimiques de la matière dans cette phase. La variation d'énergie libre totale du système est la somme des variations d'énergie libre dans chaque phase

$$(dF)_{total} = -P (dV_\alpha + dV_\beta) + (\mu_\beta - \mu_\alpha)dn\tag{5.27}$$

Mais le volume total est constant donc

$$(dF)_{T,V} = (\mu_\beta - \mu_\alpha)dn\tag{5.28}$$

Comme la matière s'évapore ou se condense dans l'enceinte, les potentiels chimiques (qui sont fonctions de T et P) vont changer. Or la deuxième loi de la thermodynamique dit que la direction spontanée de la variation (dn positif ou négatif) est telle que F est décroissant, et à l'équilibre $(dA)_{T,V} = 0$. Le critère d'équilibre est donc

$$\mu_\alpha = \mu_\beta\tag{5.29}$$

Équilibre dans des systèmes à plusieurs composants

Soit un système contenant p phases (nommées α , β etc) et c composants notés i . A l'équilibre, la température doit être la même pour toutes ces phases, sinon la chaleur irait d'une phase à l'autre jusqu'à ce que la température égale. De même, chaque phase doit avoir la même pression. Pour deux phases α et β aux mêmes pression et température, les différentielles des énergies libres sont :

$$\begin{aligned} dF^\alpha &= -S^\alpha dT - P^\alpha dV + \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \\ dF^\beta &= -S^\beta dT - P^\beta dV + \sum_{i=1}^c \mu_i^\beta dn_i^\beta \end{aligned} \quad (5.30)$$

Si la quantité de composant i , dn_i , est transférée de la phase α à la phase β à T et V constants, $-dn_i^\alpha = +dn_i^\beta = dn_i$, et la variation d'énergie libre est

$$d(F^\alpha + F^\beta) = \sum_i (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i \quad (5.31)$$

Si le système est à l'équilibre, $d(F^\alpha + F^\beta) = 0$. D'où la condition d'équilibre

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (5.32)$$

pour chaque composant du système.

La tension de surface

La tension de surface caractérise l'interface entre un milieu dense (solide ou liquide) et un gaz. Généralement représentée par le symbole γ , elle a la dimension d'une force par unité de longueur ou d'une énergie par unité de surface. Ce sont les forces de cohésion entre les molécules du milieu dense qui sont responsables de la tension de surface. En effet, dans le cœur du liquide (par exemple), chaque molécule est soumise à des forces omnidirectionnelles par les autres molécules du liquide qui l'entourent. La force résultante s'exerçant sur chaque molécule est donc nulle. Par contre, comme les molécules en surface ne sont pas entourées de molécules de tous les côtés, la force résultante sur chaque molécule n'est pas nulle.

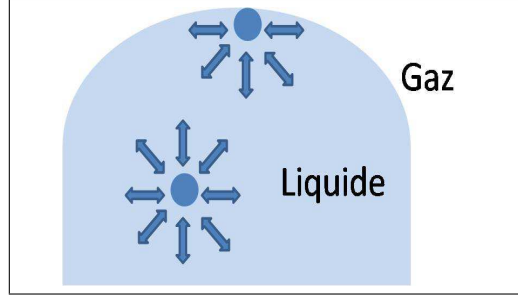


FIG. 5.24 – Représentation schématique des forces s'exerçant sur deux molécules d'un liquide (une molécule en surface et une autre dans la cœur du liquide)

Pour augmenter l'aire de l'interface liquide/vapeur, il est nécessaire d'apporter plus de molécules de liquide du cœur vers la surface. Ainsi, le travail nécessaire dw pour augmenter l'aire \mathcal{A} de l'interface s'exprime

$$dw = \gamma d\mathcal{A} \quad (5.33)$$

où γ est la tension de surface. En incluant cette expression du travail dans l'expression de la variation d'énergie interne :

$$dU = TdS - PdV + \gamma d\mathcal{A} \quad (5.34)$$

et en utilisant F l'énergie libre telle que $F = U - TS$, on obtient

$$dF = -SdT - PdV + \gamma d\mathcal{A} \quad (5.35)$$

L'équation précédente 5.35 montre que γ représente la pente à T et V constants

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}} \right)_{V,T} = \gamma \quad (5.36)$$

En d'autres termes, la tension de surface γ est l'énergie libre d'interface par unité de surface.

L'équation 5.36 nous montre qu'à T et V constants, un liquide peut minimiser son énergie libre en diminuant sa surface. Cela explique pourquoi une goutte prend la forme d'une sphère (la forme qui a la surface minimale à volume donné).

Une surface courbée avec un rayon r peut être considérée comme une section d'une sphère avec

$$dV = 4\pi r^2 dr; \quad d\mathcal{A} = 8\pi r dr \quad (5.37)$$

En combinant ces deux équations, on obtient

$$d\mathcal{A} = \frac{2}{r}dV \quad (5.38)$$

et en utilisant l'équation 5.35 pour l'énergie libre, on aboutit finalement à

$$dF = -SdT - PdV + \frac{2\gamma}{r}dV \quad (5.39)$$

La quantité $\frac{2\gamma}{r}$ est homogène à une pression ; elle est appelée la pression de courbure. C'est une force par unité de surface appliquée sur l'interface qui s'ajoute à la pression exercée par la phase gaz. Cette force est dirigée vers le centre de courbure, c'est-à-dire vers l'extérieur pour une surface concave et vers l'intérieur pour les surfaces convexes. Si le rayon de courbure est infini (surface plane), la pression de surface est nulle. Dans une bulle qui se contracte, le gaz à l'intérieur de la bulle est comprimé et un excès de pression ΔP exerce une force vers l'extérieur pour s'opposer à la contraction. A l'équilibre, la force vers l'intérieur compense exactement la différence de pression, et l'excès de pression dans la bulle est :

$$\Delta P = \frac{2 \times 2\gamma}{r} \quad (5.40)$$

(il y a deux interfaces : interface liquide/vapeur et vapeur/liquide). D'après cette expression, on voit que la tension de surface, la courbure de l'interface ($\frac{1}{r}$) et la différence de pression sont reliées (Pression de Laplace).

Effet Gibbs-Thomson

Soit un domaine circulaire 1, inclut dans une matrice 2. Plusieurs variables peuvent être définies.

Le grand potentiel Ξ est défini comme :

$$\Xi = F - \mu N \quad (5.41)$$

F étant l'énergie libre, μ le potentiel chimique et N le nombre de particules.

D'autre part, la pression de Laplace, qui relie la courbure locale de l'interface et la différence de pression entre le domaine sphérique 1 et le domaine 2 s'écrit :

$$P_1 - P_2 = \frac{\sigma}{R}, \quad (5.42)$$

σ étant la tension de surface, R le rayon du domaine circulaire et P_1 et P_2 respectivement la pression dans le domaine 1 et dans le domaine 2.

Pour que les deux domaines soient en équilibre, il faut que la pression de Laplace soit égale à la pression thermodynamique qui s'exerce de l'intérieur vers l'extérieur. Ainsi, la différence de pression, qui s'exprime également en fonction du grand potentiel, peut s'écrire :

$$P_1 - P_2 = \omega_2 - \omega_1 \quad (5.43)$$

$$P_1 - P_2 \simeq (\rho_2 - \rho_1)(\mu - \mu_{eq})$$

ω étant la densité de grand potentiel, $\omega = \Xi/V$. La différence de grand potentiel peut s'exprimer par un développement de Taylor, tel que

$$\frac{\partial \omega}{\partial \mu} = -\rho. \quad (5.44)$$

On en déduit

$$\mu - \mu_{eq} = \frac{\sigma}{\Delta \rho R}. \quad (5.45)$$

La différence de potentiel chimique s'exprime comme le rapport de la tension de surface sur le rayon du domaine et la différence de densité dans le domaine 1 et le domaine 2.

Les angles de contact

L'angle de contact est l'angle entre une interface liquide-vapeur et une surface solide. L'angle de contact est spécifique à chaque système et est déterminé par les interactions entre les trois interfaces. Sur le schéma 5.25 est représenté une goutte de liquide posée sur une surface solide, avec l'angle de contact noté θ .

L'angle de contact est relié aux différentes tensions de surface. En effet, à l'équilibre les tensions de surface doivent satisfaire la relation d'Young :

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \Theta - \gamma_{SV} = 0 \quad (5.46)$$

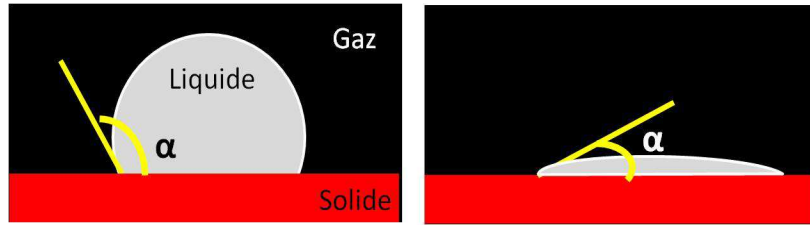


FIG. 5.25 – Représentation schématique d’une goutte de liquide posée sur une surface solide avec un angle de contact élevé (gauche) et un angle de contact faible (droite).

avec γ_{SL} la tension de surface de l’interface solide-liquide, γ_{SV} la tension de surface de l’interface solide-vapeur, γ_{VL} la tension de surface de l’interface vapeur-liquide. La mesure de l’angle de contact permet de rendre compte de la mouillabilité du liquide sur le solide, c’est-à-dire du degré d’étalement d’un liquide sur une surface solide. Ainsi, le mouillage total correspond au cas où le liquide s’étale complètement sur la surface solide et le mouillage partiel correspond au cas où le liquide forme une goutte sur la surface solide. Suivant la valeur de l’angle de contact, on parlera de liquide peu mouillant ou très mouillant. Par exemple, le cas *a* correspond à l’angle de contact fait par un liquide très peu mouillant ($\theta > 90$) le cas *b* correspond au cas d’un liquide mouillant, le cas *c* correspond au cas d’un liquide totalement mouillant.

Annexe B - Rappels d'optique géométrique

Postulat de l'optique géométrique

La lumière est décrite par un ensemble de rayons lumineux indépendants les uns des autres, qui sont caractérisés par une direction de propagation et une vitesse. Dans un milieu homogène, transparent et isotrope, les rayons lumineux se propagent en ligne droite.

Limitations des lois de l'optique géométrique

En se plaçant dans un cadre dans lequel les aspects ondulatoires et quantiques peuvent être négligés, les lois de l'optique géométrique permettent de traiter de façon simple certains problèmes. Cependant, cette approximation n'est valide que si la dimension caractéristique des objets considérés D est très supérieure à la longueur d'onde

$$D \gg \lambda \quad (5.47)$$

Les phénomènes d'interférences et de diffraction qui sont liés à la nature ondulatoire de la lumière sont négligés dans le formalisme de l'optique géométrique.

Lorsqu'un rayon arrive à l'interface entre deux milieux isotropes et homogènes, il peut être réfléchi ou réfracté et ainsi transmis dans le matériau. Une fois dans le matériau, la lumière transmise peut être absorbée ou dispersée par le matériau (ou une combinaison de ces phénomènes). Chacune de ces propriétés sera discutée dans cette section.

Réflexion

Il y a en général deux types de réflexion : la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse. La réflexion spéculaire (figure 5.26.a) est celle qui est produite par un miroir ou une surface très lisse. Elle se produit quand la lumière est réfléchi loin de la surface avec le même angle que l'angle d'incidence de la lumière. La réflexion diffuse, également appelée diffusion lambertienne, se produit lorsqu'une surface rugueuse réfléchit la lumière dans toutes les directions.

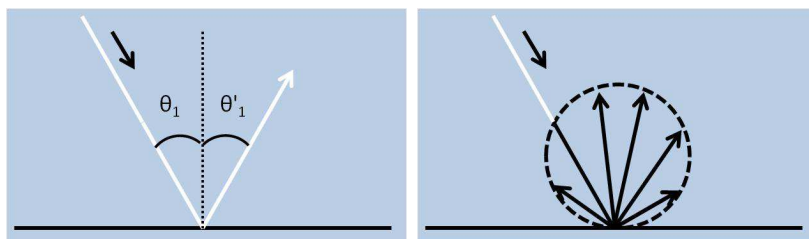


FIG. 5.26 – Représentation schématique de la réflexion spéculaire (à gauche) et de la réflexion diffuse (à droite).

La figure 5.26 est une représentation schématique de la réflexion spéculaire et de la réflexion diffuse. L'angle entre le rayon incident et la normale, noté θ_1 , est l'angle d'incidence. L'angle entre la normale et le rayon réfléchi, noté θ'_1 , est l'angle de réflexion.

La réflexion spéculaire obéit aux lois de la réflexion, à savoir :

1. Le rayon réfléchi est dans le plan d'incidence
2. Le rayon réfléchi et le rayon incident sont symétriques par rapport à la normale et sont égaux, $\theta_1 = \theta'_1$.

Réfraction

Lorsque la lumière traverse l'interface entre deux milieux transparents d'indice différents, elle est réfractée. La réfraction inclut un changement de direction de propagation et un changement de vitesse de propagation. Elle dépend de plusieurs facteurs : l'angle d'incidence (θ_1) et les indices de réfraction des deux milieux notés n_1 et n_2 , qui sont des scalaires (sans dimension).

L'indice de réfraction d'un matériau particulier est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et la vitesse de la lumière dans le milieu. :

$$n = \frac{c}{v} \quad (5.48)$$

La vitesse de la lumière dans l'air est presque identique à la vitesse de la lumière dans le vide, donc l'indice de réfraction de l'air est considéré comme égal à 1. ($n_{air} = 1,000293$). L'indice de réfraction de presque toutes les autres substances est supérieur à 1.

La loi de Snell-Descartes donne la relation entre angle incident, angle réfracté et indices de réfraction.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (5.49)$$

où n_1 = indice de réfraction du milieu 1

n_2 = indice de réfraction du milieu 2

θ_1 = angle d'incidence du rayon (par rapport à la normale)

θ_2 = angle de réfraction (par rapport à la normale)

Sur la figure 5.27 sont résumés les lois de la réflexion et de la réfraction.

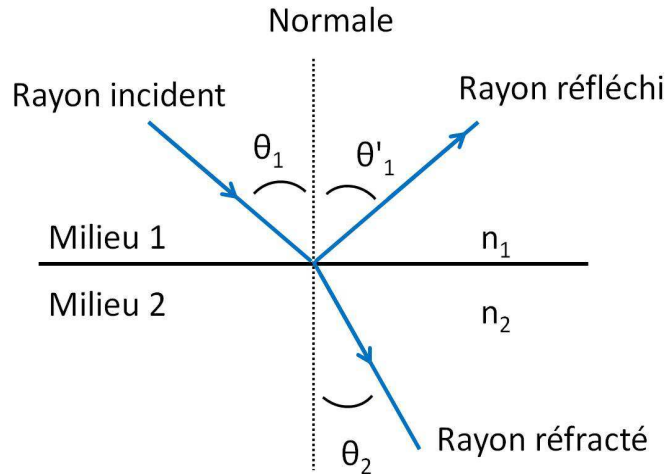


FIG. 5.27 – Réflexion et réfraction d'un rayon lumineux.

La fraction de la puissance incidente qui est réfléchiée par l'interface est donnée par la réflectance R et la fraction qui est réfractée est donnée par la transmittance T . Les milieux sont supposés être non-magnétiques.

Les calculs de R et T dépendent de la polarisation du rayon incident. Si la lumière est polarisée parallèlement, l'amplitude du coefficient de réflexion est donnée par

$$R_{\parallel} = \frac{\tan^2(\theta_1 - \theta_2)}{\tan^2(\theta_1 + \theta_2)} \quad (5.50)$$

Et si la lumière est polarisée perpendiculairement

$$R_{\perp} = \frac{\sin^2(\theta_1 - \theta_2)}{\sin^2(\theta_1 + \theta_2)} \quad (5.51)$$

Si la lumière n'est pas polarisée, l'amplitude du coefficient de réflexion devient

$$R = \frac{1}{2} (R_{\parallel} + R_{\perp}) \quad (5.52)$$

$$R = \frac{1}{2} \left(\frac{\tan^2(\theta_1 - \theta_2)}{\tan^2(\theta_1 + \theta_2)} + \frac{\sin^2(\theta_1 - \theta_2)}{\sin^2(\theta_1 + \theta_2)} \right) \quad (5.53)$$

Réflexion totale

En optique géométrique, le phénomène de réflexion totale survient lorsqu'un rayon lumineux arrive sur l'interface entre un milieu 1 et un milieu 2 de rapport d'indice $n_2 < n_1$, avec un angle d'incidence supérieur à une valeur critique (θ_C). La réfraction limite se produit lorsque l'angle d'incidence est égal à l'angle limite. Lorsque l'angle d'incidence est inférieur à l'angle critique, le rayon est réfracté comme nous l'avons vu dans la partie précédente. La figure 5.28 est une représentation schématisée de trois cas.

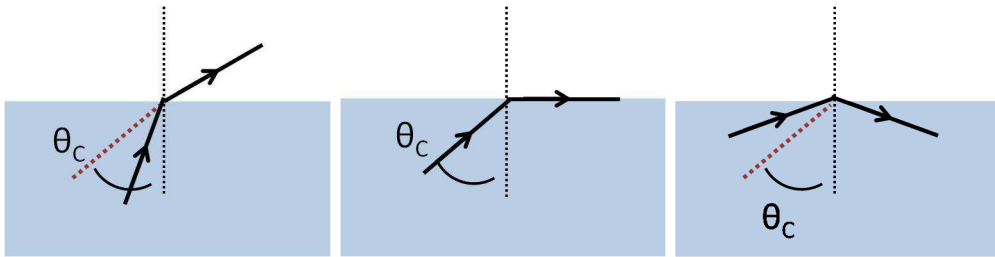


FIG. 5.28 – Réfraction (à gauche), réfraction limite (au milieu) et réflexion totale (à droite) d'un rayon sur une surface.

Absorption

Un objet peut absorber tout ou une partie de la lumière incidente au lieu de la transmettre complètement. Celle-ci est généralement convertie sous forme de chaleur. La loi de Beer-Lambert montre qu'une même épaisseur d'un matériau donné absorbe la même fraction de lumière. La figure 5.29 est une illustration de la loi de Beer-Lambert

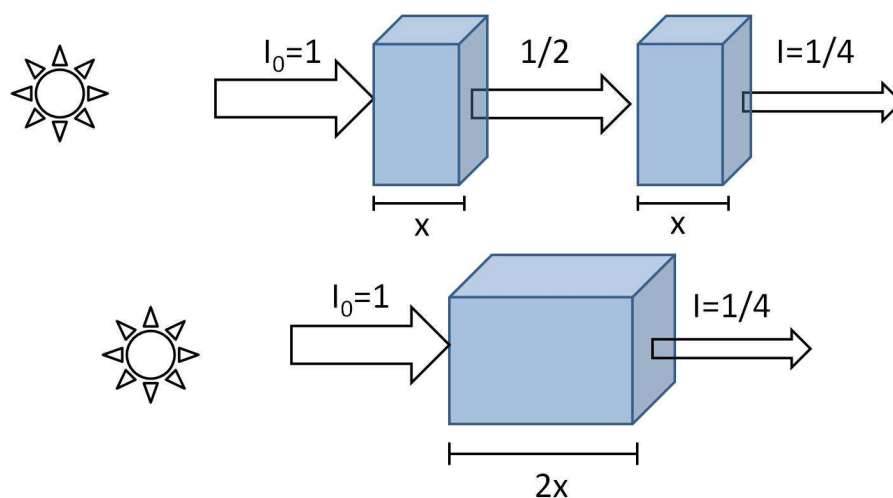


FIG. 5.29 – *Illustration de la loi de Beer-Lambert.*

qui est donné par la formule :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (5.54)$$

où I est l'intensité de lumière transmise

I_0 est l'intensité de lumière qui entre dans le matériau

α le coefficient d'absorption (unité : inverse d'une longueur)

x l'épaisseur du matériau.